

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

LUÍS RICARDO SHIGUEYUKI KANDA

ESTUDO DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO E DE PROPRIEDADES DE EXCESSO
EM SISTEMAS ENVOLVENDO PALMITATO DE ETILA, ÁCIDOS GRAXOS LIVRES,
ÁLCOOIS, ÁGUA E GLICEROL

CURITIBA

2013

LUÍS RICARDO SHIGUEYUKI KANDA

ESTUDO DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO E DE PROPRIEDADES DE EXCESSO
EM SISTEMAS ENVOLVENDO PALMITATO DE ETILA, ÁCIDOS GRAXOS LIVRES,
ÁLCOOIS, ÁGUA E GLICEROL

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Área de Concentração em Termodinâmica Aplicada e Engenharia de Processos de Separação, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como parte das exigências para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Augusto Pedersen Voll.

Coorientador: Prof. Dr. Marcos Lúcio Corazza.

CURITIBA

2013

Aos meus pais, Luiz Kanda e Maria da Glória Kanda.

Às minhas irmãs e meus cunhados.

À minha namorada Mariana.

Por todo amor, dedicação e carinho nos momentos bons e ruins.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Fernando Augusto Pedersen Voll, pela orientação, apoio, confiança e amizade.

Ao Professor Marcos Lúcio Corazza, por toda a colaboração, pela paciência, dedicação e amizade.

Ao Professor Marcelo Kaminski Lenzi, coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, por sua competência e amizade.

Aos demais Professores e à secretária do PPGEQ, Cintya Kuznharski, pelos ensinamentos e pelo suporte fornecido durante o curso.

Aos colegas de pós-graduação do PPGEQ e do PPGEAL pela boa convivência durante a realização deste trabalho, em especial aos amigos Alexis Escorsim, Bruno Paulin, Giselle Silva, Juliana Foltin, Larissa Cesa, Larissa Pereira, Thiago Takashina, Anderson Canteli e Paola Gaschi.

Aos técnicos de laboratório José Henrique e Sheila e ao aluno de iniciação científica Luís Fernando, por toda a assistência prestada durante a realização dos experimentos.

Aos meus pais, Luiz e Glória, pelo amor e dedicação durante todos esses anos e por tornarem possível a realização deste sonho que é a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

Às minhas irmãs, Mariliz, Anelize e Mariane e aos meus cunhados e, acima de tudo, amigos, Edison e Gustavo, por toda a convivência e pelos bons momentos vividos.

À minha namorada, Mariana, pela inspiração, amor e paciência.

Aos meus grandes amigos, Alexandro, Hector e Leandro.

À Capes, pelo auxílio financeiro.

“Nossos limites são impostos por nós mesmos.”

Lars Grael

RESUMO

A busca por fontes de energia renováveis é uma tendência mundial há muitas décadas, tanto por questões ambientais quanto por questões econômicas. Neste contexto, o biodiesel, que é uma mistura multicomponente de alquil ésteres de ácidos graxos livres, tem surgido como uma alternativa eficaz. No processo de fabricação do biodiesel, após a reação, os compostos presentes devem ser separados e a eficiência da separação depende do entendimento da termodinâmica de equilíbrio de fases. Desta maneira, este trabalho visa estudar as propriedades de mistura e os equilíbrios de fases de sistemas relacionados a reações de produção de biodiesel. Além disso, foi feita a aplicação e validação de uma metodologia analítica para determinação da composição de sistemas ternários, que combina medidas do índice de refração e da densidade. Foram estudados os efeitos de mistura de sistemas binários e ternários através do cálculo dos volumes molares de excesso e dos desvios dos índices de refração em diversas temperaturas, sendo os resultados modelados através da equação de Redlich-Kister. O Equilíbrio Sólido-Líquido (ESL) do sistema binário ácido palmítico + etanol foi estudado na faixa de temperaturas entre 20 °C e 60 °C e comparado com resultados da literatura. Também foi feito o estudo do Equilíbrio Líquido-Líquido (ELL) de sistemas ternários, determinando curvas binodais e linhas de amarração para os sistemas palmitato de etila + etanol + água e palmitato de etila + etanol + glicerol a 25 °C, 40 °C e 55 °C; e para o sistema ácido palmítico + etanol + água a 65 °C. A consistência dos resultados das linhas de amarração foi testada através da utilização dos modelos de Othmer-Tobias e Hand. Os dados experimentais de ELL foram modelados utilizando os modelos NRTL, UNIFAC-LL, UNIFAC-Dortmund e UNIQUAC. Para os sistemas palmitato de etila + etanol + água (ou glicerol), o modelo UNIFAC-LL apresentou bons resultados, enquanto o modelo UNIFAC-Dortmund não, prevendo inclusive a formação de duas fases líquidas entre palmitato de etila e etanol. Os modelos NRTL e UNIQUAC mostraram-se adequados para a correlação dos dados experimentais obtidos para os sistemas com éster, apresentando valores do desvio médio quadrático (rmsd) e do desvio absoluto (AD) menores do que 2%. Para o sistema com ácido palmítico, todos os modelos apresentaram desvios maiores, com rmsd e AD entre 7% e 10% para os modelos UNIFAC, enquanto os modelos NRTL e UNIQUAC apresentaram estes desvios na faixa entre 2,5% e 4,5%. Os resultados obtidos neste trabalho indicaram que os desvios dos índices de refração possuem sinal oposto ao dos volumes molares de excesso. A comparação dos resultados de ELL obtidos para o sistema ternário palmitato de etila + etanol + água com valores da literatura indica que a metodologia analítica é confiável. Além disso, os dados experimentais e teóricos obtidos e apresentados neste trabalho contribuem com o levantamento e disponibilização de informações termodinâmicas de sistemas de interesse em processos de produção de biodiesel.

Palavras-chave: Biodiesel, palmitato de etila, etanol, equilíbrio de fases, propriedades de excesso, UNIFAC, NRTL, UNIQUAC.

ABSTRACT

The search for new and renewable sources of energy has been a worldwide trend for the last decades, either because of environmental concern or for economic matters. In this context, biodiesel, a multicomponent mixture of free fatty acid alkyl esters, has appeared as an effective alternative. In the process of biodiesel production, after the reaction, the chemicals present in the system must be separated and the efficiency of the separation steps depends on the understanding of phase equilibrium thermodynamics. Thus, this work aims to study the mixture properties and the phase equilibrium of systems related to biodiesel production reactions. Furthermore, an analytical procedure that employs both density and refractive index measurements to determine the ternary system compositions was applied and validated. Mixture effects for binary and ternary systems were also studied through excess molar volumes and refractive index deviations determinations at different temperatures, and the results were fitted by using Redlich-Kister equation. Solid-Liquid Equilibrium (SLE) of the binary system palmitic acid + ethanol was determined for temperatures ranged from 20 °C to 60 °C and the results were compared to data reported in a previous work. Liquid-Liquid Equilibrium (LLE) of ternary systems were also studied, through the determination of binodal curves and tie-lines for the systems ethyl palmitate + ethanol + water and ethyl palmitate + ethanol + glycerol at 25 °C, 40 °C and 55 °C; and for the system palmitic acid + ethanol + water at 65 °C. Consistency of tie-lines obtained was tested by using Othmer-Tobias and Hand equations. Experimental LLE data were modeled using NRTL, UNIFAC-LL, UNIFAC-Dortmund and UNIQUAC models. For the systems ethyl palmitate + ethanol + water (or glycerol), UNIFAC-LL model presented good results, while UNIFAC-Dortmund did not predict the Liquid-Liquid Equilibrium very well, even predicting a region of two liquid phases between ethyl palmitate and ethanol. The NRTL and UNIQUAC models revealed to be adequate to correlate experimental data obtained for the systems with ester, showing values of the root mean square deviation (rmsd) and the absolute deviation (AD) of less than 2%. All models for the system containing palmitic acid showed higher deviations, with UNIFAC models giving both rmsd and AD values between 7% and 10%, while NRTL and UNIQUAC models showed values for these deviations between 2.5% and 4.5%. Results obtained in this work indicate that the refractive index deviation has sign-reverse to that of the excess molar volume. The comparison between the LLE data obtained in this work and the literature data for the ternary system ethyl palmitate + ethanol + water shows that the analytical methodology employed in this work is reliable. In addition, theoretical and experimental data obtained and presented in this work represent a contribution for the research of thermodynamic data for systems of interest in processes of biodiesel production.

Keywords: Biodiesel, ethyl palmitate, ethanol, phase equilibrium, excess properties, UNIFAC, NRTL, UNIQUAC

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO	5
FIGURA 2 – REAÇÕES DO RADICAL ACILA DE ÁCIDO GRAXO	5
FIGURA 3 – REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO	6
FIGURA 4 – MECANISMO DA ESTERIFICAÇÃO	6
FIGURA 5 – DIAGRAMA DE BLOCOS DO PROCESSO DE FABRICAÇÃO DO BIODIESEL	8
FIGURA 6 – DIAGRAMA TERNÁRIO PARA REPRESENTAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES DE UM SISTEMA TERNÁRIO	15
FIGURA 7 – TIPOS DE DIAGRAMAS PARA REPRESENTAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES DE SISTEMAS TERNÁRIOS	15
FIGURA 8 – APARATO EXPERIMENTAL: (1) BANHO TERMOSTÁTICO; (2) AGITADOR MAGNÉTICO; (3) CÉLULA DE EQUILÍBRIO; (4) PONTOS DE AMOSTRAGEM; (5) BARRA DE AGITAÇÃO MAGNÉTICA; (6) ENTRADA E (7) SAÍDA DE FLUIDO DE AQUECIMENTO NA CÉLULA DE EQUILÍBRIO.....	24
FIGURA 9 – REPRESENTAÇÃO DO PROCEDIMENTO DE OBTENÇÃO DA CURVA BINODAL	26
FIGURA 10 – EXEMPLOS DE SUPERFÍCIES DE RESPOSTA OBTIDAS EXPERIMENTALMENTE.....	31
FIGURA 11 – CURVAS A DENSIDADE E ÍNDICE DE REFRAÇÃO CONSTANTES.....	31
FIGURA 12 – DETERMINAÇÃO GRÁFICA DAS FRAÇÕES MÁSSICAS.....	32
FIGURA 13 – DESENHO ESQUEMÁTICO DO PROCEDIMENTO DE DILUIÇÃO DAS AMOSTRAS	33
FIGURA 14 – DENSIDADES E ÍNDICES DE REFRAÇÃO DO SISTEMA BINÁRIO PAMITATO DE ETILA (1) + ETANOL (2)	42
FIGURA 15 – VOLUMES MOLARES DE EXCESSO E DESVIOS DOS ÍNDICES DE REFRAÇÃO DO SISTEMA BINÁRIO PALMITATO DE ETILA (1) + ETANOL (2).....	43
FIGURA 16 - DENSIDADES E ÍNDICES DE REFRAÇÃO DO SISTEMA BINÁRIO GLICEROL (1) + ETANOL (2).....	47
FIGURA 17 – VOLUMES MOLARES DE EXCESSO E DESVIOS DOS ÍNDICES DE REFRAÇÃO DO SISTEMA BINÁRIO GLICEROL (1) + ETANOL (2).....	48

FIGURA 18 - DENSIDADES E ÍNDICES DE REFRAÇÃO DO SISTEMA BINÁRIO ÁGUA (1) + GLICEROL (2)	51
FIGURA 19 – VOLUMES MOLARES DE EXCESSO E DESVIOS DOS ÍNDICES DE REFRAÇÃO DO SISTEMA BINÁRIO ÁGUA (1) + GLICEROL (2)	52
FIGURA 20 – DENSIDADES E ÍNDICES DE REFRAÇÃO DO SISTEMA BINÁRIO ETANOL (1) + ÁGUA (2)	54
FIGURA 21 – VOLUMES MOLARES DE EXCESSO E DESVIOS DOS ÍNDICES DE REFRAÇÃO DO SISTEMA BINÁRIO ETANOL (1) + ÁGUA (2)	56
FIGURA 22 – DENSIDADES E ÍNDICES DE REFRAÇÃO DO SISTEMA BINÁRIO METANOL (1) + ÁGUA (2)	58
FIGURA 23 – VOLUMES MOLARES DE EXCESSO E DESVIOS DOS ÍNDICES DE REFRAÇÃO DO SISTEMA BINÁRIO METANOL (1) + ÁGUA (2)	59
FIGURA 24 – DENSIDADES E ÍNDICES DE REFRAÇÃO DO SISTEMA BINÁRIO ETANOL (1) + METANOL (2)	61
FIGURA 25 – VOLUMES MOLARES DE EXCESSO E DESVIOS DOS ÍNDICES DE REFRAÇÃO DO SISTEMA BINÁRIO ETANOL (1) + METANOL (2)	63
FIGURA 26 – DENSIDADES E ÍNDICES DE REFRAÇÃO DO SISTEMA BINÁRIO ETANOL (1) + 1-HEXANOL (2)	65
FIGURA 27 – VOLUMES MOLARES DE EXCESSO E DESVIOS DOS ÍNDICES DE REFRAÇÃO DO SISTEMA BINÁRIO ETANOL (1) + 1-HEXANOL (2)	67
FIGURA 28 – DENSIDADES E ÍNDICES DE REFRAÇÃO DO SISTEMA BINÁRIO METANOL (1) + 1-HEXANOL (2)	69
FIGURA 29 – VOLUMES MOLARES DE EXCESSO E DESVIOS DOS ÍNDICES DE REFRAÇÃO DO SISTEMA BINÁRIO METANOL (1) + 1-HEXANOL (2)	70
FIGURA 30 – DENSIDADES E ÍNDICES DE REFRAÇÃO DO SISTEMA BINÁRIO ETANOL (1) + ÁCIDO LÁURICO (2)	71
FIGURA 31 – VOLUMES MOLARES DE EXCESSO E DESVIOS DOS ÍNDICES DE REFRAÇÃO DO SISTEMA BINÁRIO ETANOL (1) + ÁCIDO LÁURICO (2)	73
FIGURA 32 – VOLUMES MOLARES DE EXCESSO E DESVIOS DOS ÍNDICES DE REFRAÇÃO DO SISTEMA TERNÁRIO ÁCIDO LÁURICO (1) + ETANOL (2) + ÁGUA (3)	75
FIGURA 33 – COMPARAÇÃO DO VOLUME MOLAR DE EXCESSO E DO DESVIO DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO EM SISTEMAS CONTENDO ÁGUA, ETANOL E ÁCIDO LÁURICO, A 50 °C	77

FIGURA 34 – COMPARAÇÃO DO VOLUME MOLAR DE EXCESSO E DO DESVIO DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO EM SISTEMAS CONTENDO ÁLCOOIS, ÁGUA E ÁCIDO LÁURICO, A 50 °C	78
FIGURA 35 – CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA A SOLUBILIDADE DO SISTEMA ÁCIDO PALMÍTICO (1) + ETANOL (2)	80
FIGURA 36 – COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS DA SOLUBILIDADE DO ÁCIDO PALMÍTICO (1) EM ETANOL (2) OBTIDOS NESTE TRABALHO COM OS RESULTADOS OBTIDOS POR MAEDA, YAMADA E HIROTA (1997)	81
FIGURA 37 – CURVAS BINODAIS PARA O SISTEMA TERNÁRIO PALMITATO DE ETILA (1) + ETANOL (2) + ÁGUA (3) NAS TEMPERATURAS DE 25 °C, 40 °C E 55 °C	83
FIGURA 38 - CURVAS BINODAIS PARA O SISTEMA TERNÁRIO PALMITATO DE ETILA (1) + ETANOL (2) + GLICEROL (3) NAS TEMPERATURAS DE 25 °C, 40 °C E 55 °C.....	85
FIGURA 39 – DIAGRAMA DE SOLUBILIDADE PARA O SISTEMA PALMITATO DE ETILA (1) + GLICEROL (2) + ÁGUA (3) NA TEMPERATURA DE 25 °C.....	86
FIGURA 40 – CURVA BINODAL DO SISTEMA TERNÁRIO ÁCIDO PALMÍTICO (1) + ETANOL (2) + ÁGUA (3) NA TEMPERATURA DE 65 °C	88
FIGURA 41 – SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DA DENSIDADE PARA O SISTEMA TERNÁRIO PALMITATO DE ETILA (1) + ETANOL (2) + ÁGUA (3), NA TEMPERATURA DE 55 °C	90
FIGURA 42 – SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO PARA O SISTEMA TERNÁRIO PALMITATO DE ETILA (1) + ETANOL (2) + ÁGUA (3), NA TEMPERATURA DE 55 °C.....	91
FIGURA 43 – SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DA DENSIDADE PARA O SISTEMA TERNÁRIO PALMITATO DE ETILA (1) + ETANOL (2) + GLICEROL (3), NA TEMPERATURA DE 55 °C	93
FIGURA 44 – SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO PARA O SISTEMA TERNÁRIO PALMITATO DE ETILA (1) + ETANOL (2) + GLICEROL (3), NA TEMPERATURA DE 55 °C.....	94
FIGURA 45 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DA DENSIDADE PARA O SISTEMA TERNÁRIO ÁCIDO PALMÍTICO (1) + ETANOL (2) + ÁGUA (3), NA TEMPERATURA DE 30 °C.....	97

FIGURA 46 – SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO PARA O SISTEMA TERNÁRIO ÁCIDO PALMÍTICO (1) + ETANOL (2) + ÁGUA (3), NA TEMPERATURA DE 30 °C	97
FIGURA 47 – LINHAS DE AMARRAÇÃO DO SISTEMA PALMITATO DE ETILA (1) + ETANOL (2) + ÁGUA (3), A 25 °C	101
FIGURA 48 – LINHAS DE AMARRAÇÃO DO SISTEMA TERNÁRIO PALMITATO DE ETILA (1) + ETANOL (2) + ÁGUA (3), A 40 °C	102
FIGURA 49 – COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS NESTE TRABALHO COM OS RESULTADOS DE FOLLEGATTI-ROMERO <i>ET AL.</i> (2012B), A 25 °C	103
FIGURA 50 – LINHAS DE AMARRAÇÃO DO SISTEMA TERNÁRIO PALMITATO DE ETILA (1) + ETANOL (2) + GLICEROL (3), A 25 °C	105
FIGURA 51 – LINHAS DE AMARRAÇÃO DO SISTEMA TERNÁRIO PALMITATO DE ETILA (1) + ETANOL (2) + GLICEROL (3), A 40 °C	106
FIGURA 52 – LINHAS DE AMARRAÇÃO DO SISTEMA TERNÁRIO ÁCIDO PALMÍTICO (1) + ETANOL (2) + ÁGUA (3), A 65 °C	108
FIGURA 53 - CORRELAÇÃO DE OTHMER-TOBIAS PARA O SISTEMA TERNÁRIO PALMITATO DE ETILA (1) + ETANOL (2) + ÁGUA (3)	109
FIGURA 54 – CORRELAÇÃO DE OTHMER-TOBIAS PARA O SISTEMA TERNÁRIO PALMITATO DE ETILA (1) + ETANOL (2) + GLICEROL (3)	109
FIGURA 55 – CORRELAÇÃO DE OTHMER-TOBIAS PARA O SISTEMA TERNÁRIO ÁCIDO PALMÍTICO (1) + ETANOL (2) + ÁGUA (3)	109
FIGURA 56 - CORRELAÇÃO DE HAND PARA O SISTEMA TERNÁRIO PALMITATO DE ETILA (1) + ETANOL (2) + ÁGUA (3)	110
FIGURA 57 - CORRELAÇÃO DE HAND PARA O SISTEMA TERNÁRIO PALMITATO DE ETILA (1) + ETANOL (2) + GLICEROL (3)	111
FIGURA 58 - CORRELAÇÃO DE HAND PARA O SISTEMA TERNÁRIO ÁCIDO PALMÍTICO (1) + ETANOL (2) + ÁGUA (3)	111
FIGURA 59 – MODELAGEM TERMODINÂMICA DO SISTEMA TERNÁRIO PALMITATO DE ETILA (1) + ETANOL (2) + ÁGUA (3), UTILIZANDO OS MODELOS UNIFAC-LL E UNIFAC-D, A 25 °C	114
FIGURA 60 – MODELAGEM TERMODINÂMICA DO SISTEMA TERNÁRIO PALMITATO DE ETILA (1) + ETANOL (2) + ÁGUA (3), UTILIZANDO OS MODELOS NRTL E UNIQUAC, A 25 °C	115

FIGURA 61 – MODELAGEM TERMODINÂMICA DO SISTEMA TERNÁRIO PALMITATO DE ETILA (1) + ETANOL (2) + ÁGUA (3), UTILIZANDO OS MODELOS UNIFAC-LL E UNIFAC-D, A 40 °C	116
FIGURA 62 – MODELAGEM TERMODINÂMICA DO SISTEMA TERNÁRIO PALMITATO DE ETILA (1) + ETANOL (2) + ÁGUA (3), UTILIZANDO OS MODELOS NRTL E UNIQUAC, A 40 °C.....	116
FIGURA 63 – MODELAGEM TERMODINÂMICA DO SISTEMA TERNÁRIO PALMITATO DE ETILA (1) + ETANOL (2) + GLICEROL (3), UTILIZANDO OS MODELOS UNIFAC-LL E UNIFAC-D, A 25 °C	118
FIGURA 64 – MODELAGEM TERMODINÂMICA DO SISTEMA TERNÁRIO PALMITATO DE ETILA (1) + ETANOL (2) + GLICEROL (3), UTILIZANDO OS MODELOS NRTL E UNIQUAC, A 25 °C	119
FIGURA 65 – MODELAGEM TERMODINÂMICA DO SISTEMA TERNÁRIO PALMITATO DE ETILA (1) + ETANOL (2) + GLICEROL (3), UTILIZANDO OS MODELOS UNIFAC-LL E UNIFAC-D, A 40 °C	120
FIGURA 66 – MODELAGEM TERMODINÂMICA DO SISTEMA TERNÁRIO PALMITATO DE ETILA (1) + ETANOL (2) + GLICEROL (3), UTILIZANDO OS MODELOS NRTL E UNIQUAC, A 40 °C	120
FIGURA 67 – MODELAGEM TERMODINÂMICA DO SISTEMA TERNÁRIO ÁCIDO PALMÍTICO (1) + ETANOL (2) + ÁGUA (3), UTILIZANDO OS MODELOS UNIFAC-LL E UNIFAC-D, A 65 °C	122
FIGURA 68 – MODELAGEM TERMODINÂMICA DO SISTEMA TERNÁRIO ÁCIDO PALMÍTICO (1) + ETANOL (2) + ÁGUA (3), UTILIZANDO OS MODELOS NRTL E UNIQUAC, A 65 °C.....	122

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – ÁCIDOS GRAXOS SATURADOS	10
TABELA 2 – CRITÉRIOS DE EQUILÍBRIO E DE ESTABILIDADE	13
TABELA 3 – EQUAÇÕES PARA O CÁLCULO DAS MASSAS DA SOLUÇÃO	34
TABELA 4 – FRAÇÕES MÁSSICAS E DENSIDADES MEDIDAS PARA O SISTEMA BINÁRIO PALMITATO DE ETILA (1) + ETANOL (2)	41
TABELA 5 – FRAÇÕES MOLARES E VOLUMES MOLARES DE EXCESSO DO SISTEMA BINÁRIO PALMITATO DE ETILA (1) + ETANOL (2)	41
TABELA 6 – FRAÇÕES VOLUMÉTRICAS, ÍNDICES DE REFRAÇÃO E DESVIOS DOS ÍNDICES DE REFRAÇÃO DO SISTEMA BINÁRIO PALMITATO DE ETILA (1) + ETANOL (2)	42
TABELA 7 – INTERVALOS DE ERRO	44
TABELA 8 – FRAÇÕES MÁSSICAS E DENSIDADES MEDIDAS PARA O SISTEMA BINÁRIO GLICEROL (1) + ETANOL (2)	45
TABELA 9 – FRAÇÕES MOLARES E VOLUMES MOLARES DE EXCESSO DO SISTEMA BINÁRIO GLICEROL (1) + ETANOL (2)	45
TABELA 10 – FRAÇÕES VOLUMÉTRICAS, ÍNDICES DE REFRAÇÃO E DESVIOS DOS ÍNDICES DE REFRAÇÃO DO SISTEMA BINÁRIO GLICEROL (1) + ETANOL (2)	46
TABELA 11 – PARÂMETROS DE REDLICH-KISTER E DESVIOS PADRÃO PARA O SISTEMA BINÁRIO GLICEROL (1) + ETANOL (2)	48
TABELA 12 – FRAÇÕES MÁSSICAS E DENSIDADES MEDIDAS PARA O SISTEMA BINÁRIO ÁGUA (1) + GLICEROL (2)	49
TABELA 13 – FRAÇÕES MOLARES E VOLUMES MOLARES DE EXCESSO DO SISTEMA BINÁRIO ÁGUA (1) + GLICEROL (2)	50
TABELA 14 – FRAÇÕES VOLUMÉTRICAS, ÍNDICES DE REFRAÇÃO E DESVIOS DOS ÍNDICES DE REFRAÇÃO DO SISTEMA BINÁRIO ÁGUA (1) + GLICEROL (2) ..	50
TABELA 15 - PARÂMETROS DE REDLICH-KISTER E DESVIO PADRÃO PARA O SISTEMA BINÁRIO ÁGUA (1) + GLICEROL (2)	52
TABELA 16 – FRAÇÕES MÁSSICAS, DENSIDADES E ÍNDICES DE REFRAÇÃO DAS AMOSTRAS DO SISTEMA BINÁRIO ETANOL (1) + ÁGUA (2)	53

TABELA 17 – FRAÇÕES MOLARES, VOLUMES MOLARES DE EXCESSO, FRAÇÕES VOLUMÉTRICAS E DESVIOS DOS ÍNDICES DE REFRAÇÃO DO SISTEMA BINÁRIO ETANOL (1) + ÁGUA (2)	55
TABELA 18 – PARÂMETROS DE REDLICH-KISTER E DESVIOS PADRÃO PARA O SISTEMA BINÁRIO ETANOL (1) + ÁGUA (2)	56
TABELA 19 - FRAÇÕES MÁSSICAS, DENSIDADES E ÍNDICES DE REFRAÇÃO DAS AMOSTRAS DO SISTEMA BINÁRIO METANOL (1) + ÁGUA (2)	57
TABELA 20 – FRAÇÕES MOLARES, VOLUMES MOLARES DE EXCESSO, FRAÇÕES VOLUMÉTRICAS E DESVIOS DOS ÍNDICES DE REFRAÇÃO DO SISTEMA BINÁRIO METANOL (1) + ÁGUA (2)	59
TABELA 21 - PARÂMETROS DE REDLICH-KISTER E DESVIOS PADRÃO PARA O SISTEMA BINÁRIO METANOL (1) + ÁGUA (2).....	60
TABELA 22 - FRAÇÕES MÁSSICAS, DENSIDADES E ÍNDICES DE REFRAÇÃO DAS AMOSTRAS DO SISTEMA BINÁRIO ETANOL (1) + METANOL (2).....	61
TABELA 23 – FRAÇÕES MOLARES, VOLUMES MOLARES DE EXCESSO, FRAÇÕES VOLUMÉTRICAS E DESVIOS DOS ÍNDICES DE REFRAÇÃO DO SISTEMA BINÁRIO ETANOL (1) + METANOL (2)	62
TABELA 24 - FRAÇÕES MÁSSICAS, DENSIDADES E ÍNDICES DE REFRAÇÃO DAS AMOSTRAS DO SISTEMA BINÁRIO ETANOL (1) + 1-HEXANOL (2).....	64
TABELA 25 - FRAÇÕES MOLARES, VOLUMES MOLARES DE EXCESSO, FRAÇÕES VOLUMÉTRICAS E DESVIOS DOS ÍNDICES DE REFRAÇÃO DO SISTEMA BINÁRIO ETANOL (1) + 1-HEXANOL (2)	66
TABELA 26 - FRAÇÕES MÁSSICAS, DENSIDADES E ÍNDICES DE REFRAÇÃO DAS AMOSTRAS DO SISTEMA BINÁRIO METANOL (1) + 1-HEXANOL (2)	68
TABELA 27 – FRAÇÕES MOLARES, VOLUMES MOLARES DE EXCESSO, FRAÇÕES VOLUMÉTRICAS E DESVIOS DOS ÍNDICES DE REFRAÇÃO DO SISTEMA BINÁRIO METANOL (1) + 1-HEXANOL (2)	69
TABELA 28 - FRAÇÕES MÁSSICAS, DENSIDADES E ÍNDICES DE REFRAÇÃO DAS AMOSTRAS DO SISTEMA BINÁRIO ETANOL (1) + ÁCIDO LÁURICO (2).....	71
TABELA 29 – FRAÇÕES MOLARES, VOLUMES MOLARES DE EXCESSO, FRAÇÕES VOLUMÉTRICAS E DESVIOS DOS ÍNDICES DE REFRAÇÃO DO SISTEMA BINÁRIO ETANOL (1) + ÁCIDO LÁURICO (2)	72
TABELA 30 - PARÂMETROS DE REDLICH-KISTER E OS DESVIOS PADRÃO PARA O SISTEMA BINÁRIO ETANOL (1) + ÁCIDO LÁURICO (2)	73

TABELA 31 - FRAÇÕES MÁSSICAS, DENSIDADES E ÍNDICES DE REFRAÇÃO DAS AMOSTRAS DO SISTEMA TERNÁRIO ÁCIDO LÁURICO (1) + ETANOL (2) + ÁGUA (3)	74
TABELA 32 – FRAÇÕES MOLARES, VOLUMES MOLARES DE EXCESSO, FRAÇÕES VOLUMÉTRICAS E DESVIOS DOS ÍNDICES DE REFRAÇÃO DO SISTEMA TERNÁRIO ÁCIDO LÁURICO (1) + ETANOL (2) + ÁGUA (3)	75
TABELA 33 – CLASSIFICAÇÃO DE LÍQUIDOS	76
TABELA 34 – INTERAÇÕES ESPERADAS PARA MISTURAS DE LÍQUIDOS	76
TABELA 35 – VALORES MEDIDOS DA DENSIDADE A 30 °C PARA AS AMOSTRAS DO SISTEMA BINÁRIO ÁCIDO PALMÍTICO (1) + ETANOL (2).....	79
TABELA 36 – RESULTADOS OBTIDOS DA SOLUBILIDADE DO ÁCIDO PALMÍTICO (1) EM ETANOL (2).....	80
TABELA 37 – RESULTADOS EXPERIMENTAIS DAS CURVAS BINODAIS DO SISTEMA TERNÁRIO PALMITATO DE ETILA (1) + ETANOL (2) + ÁGUA (3).....	82
TABELA 38 – RESULTADOS EXPERIMENTAIS DAS CURVAS BINODAIS DO SISTEMA TERNÁRIO PALMITATO DE ETILA (1) + ETANOL (2) + GLICEROL (3)....	84
TABELA 39 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS DO TESTE DE MISCIBILIDADE DO SISTEMA TERNÁRIO PALMITATO DE ETILA (1) + ÁGUA (2) + GLICEROL (3)	86
TABELA 40 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS DA CURVA BINODAL DO SISTEMA TERNÁRIO ÁCIDO PALMÍTICO (1) + ETANOL (2) + ÁGUA (3)	87
TABELA 41 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS DO TESTE DE MISCIBILIDADE DO SISTEMA TERNÁRIO ÁCIDO PALMÍTICO (1) + ETANOL (2) + PALMITATO DE ETILA (3).....	89
TABELA 42 – VALORES MEDIDOS DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO E DA DENSIDADE DE AMOSTRAS DO SISTEMA TERNÁRIO PALMITATO DE ETILA (1) + ETANOL (2) + ÁGUA (3).....	90
TABELA 43 – PARÂMETROS E ERROS DOS PARÂMETROS DAS EQUAÇÕES DA DENSIDADE E DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO DO SISTEMA TERNÁRIO PALMITATO DE ETILA (1) + ETANOL (2) + ÁGUA (3)	91
TABELA 44 – VALIDAÇÃO DOS MODELOS OBTIDOS PARA O SISTEMA TERNÁRIO PALMITATO DE ETILA (1) + ETANOL (2) + ÁGUA (3)	92
TABELA 45 – VALORES MEDIDOS DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO E DA DENSIDADE DE AMOSTRAS DO SISTEMA TERNÁRIO PALMITATO DE ETILA (1) + ETANOL (2) + GLICEROL (3)	93

TABELA 46 - PARÂMETROS E ERROS DOS PARÂMETROS DAS EQUAÇÕES DE DENSIDADE E ÍNDICE DE REFRAÇÃO DO SISTEMA TERNÁRIO PALMITATO DE ETILA (1) + ETANOL (2) + GLICEROL (3)	94
TABELA 47 – VALIDAÇÃO DOS MODELOS OBTIDOS PARA O SISTEMA TERNÁRIO PALMITATO DE ETILA (1) + ETANOL (2) + GLICEROL (3).....	95
TABELA 48 - VALORES MEDIDOS DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO E DA DENSIDADE DE AMOSTRAS DO SISTEMA TERNÁRIO ÁCIDO PALMÍTICO (1) + ETANOL (2) + ÁGUA (3).....	96
TABELA 49 - PARÂMETROS E ERROS DOS PARÂMETROS DAS EQUAÇÕES DA DENSIDADE E DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO DO SISTEMA TERNÁRIO ÁCIDO PALMÍTICO (1) + ETANOL (2) + ÁGUA (3)	98
TABELA 50 – NOVOS PARÂMETROS E ERROS DOS PARÂMETROS DA EQUAÇÃO DA DENSIDADE DO SISTEMA TERNÁRIO ÁCIDO PALMÍTICO (1) + ETANOL (2) + ÁGUA (3).....	98
TABELA 51 - VALIDAÇÃO DOS MODELOS OBTIDOS PARA O SISTEMA TERNÁRIO ÁCIDO PALMÍTICO (1) + ETANOL (2) + ÁGUA (3).....	99
TABELA 52 – COMPOSIÇÕES GLOBAIS UTILIZADAS PARA A OBTENÇÃO DAS LINHAS DE AMARRAÇÃO DO SISTEMA TERNÁRIO PALMITATO DE ETILA (1) + ETANOL (2) + ÁGUA (3) A, 25 °C.....	100
TABELA 53 – COMPOSIÇÕES OBTIDAS DAS LINHAS DE AMARRAÇÃO DO SISTEMA TERNÁRIO PALMITATO DE ETILA (1) + ETANOL (2) + ÁGUA (3), A 25 °C	100
TABELA 54 – COMPOSIÇÕES GLOBAIS UTILIZADAS PARA A OBTENÇÃO DAS LINHAS DE AMARRAÇÃO DO SISTEMA TERNÁRIO PALMITATO DE ETILA (1) + ETANOL (2) + ÁGUA (3), A 40 °C.....	101
TABELA 55 – COMPOSIÇÕES OBTIDAS DAS LINHAS DE AMARRAÇÃO DO SISTEMA TERNÁRIO PALMITATO DE ETILA (1) + ETANOL (2) + ÁGUA (3), A 40 °C	102
TABELA 56 – COMPOSIÇÕES GLOBAIS UTILIZADAS PARA A OBTENÇÃO DAS LINHAS DE AMARRAÇÃO DO SISTEMA TERNÁRIO PALMITATO DE ETILA (1) + ETANOL (2) + GLICEROL (3), A 25 °C.....	104
TABELA 57 - COMPOSIÇÕES OBTIDAS DAS LINHAS DE AMARRAÇÃO DO SISTEMA TERNÁRIO PALMITATO DE ETILA (1) + ETANOL (2) + GLICEROL (3), A 25 °C.....	104

TABELA 58 – COMPOSIÇÕES GLOBAIS UTILIZADAS PARA A OBTENÇÃO DAS LINHAS DE AMARRAÇÃO DO SISTEMA TERNÁRIO PALMITATO DE ETILA (1) + ETANOL (2) + GLICEROL (3), A 40 °C.....	105
TABELA 59 - COMPOSIÇÕES OBTIDAS DAS LINHAS DE AMARRAÇÃO DO SISTEMA TERNÁRIO PALMITATO DE ETILA (1) + ETANOL (2) + GLICEROL (3), A 40 °C.....	106
TABELA 60 – COMPOSIÇÕES GLOBAIS UTILIZADAS PARA A OBTENÇÃO DAS LINHAS DE AMARRAÇÃO DO SISTEMA TERNÁRIO ÁCIDO PALMÍTICO (1) + ETANOL (2) + ÁGUA (3), A 65 °C.....	107
TABELA 61 – COMPOSIÇÕES OBTIDAS DAS LINHAS DE AMARRAÇÃO DO SISTEMA TERNÁRIO ÁCIDO PALMÍTICO (1) + ETANOL (2) + ÁGUA (3), A 65 °C.....	107
TABELA 62 – PARÂMETROS E CORRELAÇÕES DO AJUSTE DE OTHMER-TOBIAS	110
TABELA 63 – PARÂMETROS E CORRELAÇÕES DO AJUSTE DE HAND.....	111
TABELA 64 - NÚMERO DE SUBGRUPOS DOS COMPONENTES E VALORES DE R E Q.....	112
TABELA 65 - PARÂMETROS DE INTERAÇÃO BINÁRIOS AJUSTADOS PELOS MODELOS NRTL ($\alpha_{ij} = 0,2$) E UNIQUAC	113
TABELA 66 – DESVIOS MÉDIOS QUADRÁTICOS (RMSD) E DESVIOS ABSOLUTOS (AD) DOS MODELOS TERMODINÂMICOS PARA O SISTEMA TERNÁRIO PALMITATO DE ETILA (1) + ETANOL (2) + ÁGUA (3), A 25 °C E 40 °C	117
TABELA 67 – DESVIOS MÉDIOS QUADRÁTICOS (RMSD) E DESVIOS ABSOLUTOS (AD) DOS MODELOS TERMODINÂMICOS PARA O SISTEMA TERNÁRIO PALMITATO DE ETILA (1) + ETANOL (2) + GLICEROL (3), A 25 °C E 40 °C.....	121
TABELA 68 – DESVIOS MÉDIOS QUADRÁTICOS (RMSD) E DESVIOS ABSOLUTOS (AD) DOS MODELOS TERMODINÂMICOS PARA O SISTEMA TERNÁRIO ÁCIDO PALMÍTICO (1) + ETANOL (2) + ÁGUA (3) A 65 °C	123

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	OBJETIVOS	2
1.2	METAS	2
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1	BIODIESEL.....	4
2.1.1	Reação de obtenção do biodiesel.....	4
2.1.2	Etapas de separação	7
2.1.3	Matérias-primas	8
2.1.3.1	Óleos vegetais e gorduras animais	8
2.1.3.2	Ácidos Graxos Livres (AGLs)	9
2.1.3.3	Álcool.....	10
2.1.4	Outros produtos	11
2.1.4.1	Glicerol.....	11
2.2	SOLUÇÃO IDEAL E PROPRIEDADES DE EXCESSO	11
2.3	EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO (ELL)	13
2.3.1	Diagrama de Equilíbrio Líquido-Líquido.....	14
2.4	MODELOS DE ENERGIA LIVRE DE GIBBS DE EXCESSO	16
2.5	CONSIDERAÇÕES	17
3	MATERIAL E MÉTODOS.....	19
3.1	MATERIAL.....	19
3.2	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	19
3.2.1	Determinação das densidades e dos volumes molares de excesso	20
3.2.2	Determinação dos índices de refração e dos desvios dos índices de refração	22
3.2.3	Obtenção da curva binodal	24
3.2.4	Obtenção das linhas de amarração.....	26
3.2.5	Equilíbrio Sólido-Líquido do sistema binário ácido palmítico (1) + etanol (2) .	27
3.3	MÉTODOS ANALÍTICOS	28
3.3.1	Determinação da composição de sistemas ternários.....	28
3.3.2	Determinação da composição do sistema ternário ácido palmítico (1) + etanol (2) + água (3).....	33
3.3.3	Determinação da composição do sistema binário ácido palmítico + etanol.....	35

3.4	MODELAGEM TERMODINÂMICA	35
3.4.1	Correlações do volume molar de excesso e do desvio do índice de refração.....	35
3.4.2	Consistência das linhas de amarração	37
3.4.3	Estimação de parâmetros dos modelos NRTL e UNIQUAC	37
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
4.1	VOLUMES MOLARES DE EXCESSO E DESVIOS DOS ÍNDICES DE REFRAÇÃO	40
4.1.1	Sistema binário: Palmitato de etila (1) + Etanol (2)	40
4.1.2	Sistema binário: Glicerol (1) + Etanol (2)	44
4.1.3	Sistema binário: Água (1) + Glicerol (2).....	49
4.1.4	Sistema binário: Etanol (1) + Água (2)	53
4.1.5	Sistema binário: Metanol (1) + Água (2)	57
4.1.6	Sistema binário: Etanol (1) + Metanol (2).....	60
4.1.7	Sistema binário: Etanol (1) + 1-Hexanol (2)	64
4.1.8	Sistema binário: Metanol (1) + 1-Hexanol (2)	67
4.1.9	Sistema binário: Etanol (1) + Ácido láurico (2)	70
4.1.10	Sistema ternário: Ácido láurico (1) + Etanol (2) + Água (3)	74
4.1.11	Comparações	76
4.2	EQUILÍBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO DO SISTEMA BINÁRIO ÁCIDO PALMÍTICO (1) + ETANOL (2).....	79
4.3	DETERMINAÇÃO DA CURVA BINODAL.....	81
4.3.1	Sistema ternário: Palmitato de Etila (1) + Etanol (2) + Água (3).....	81
4.3.2	Sistema ternário: Palmitato de Etila (1) + Etanol (2) + Glicerol (3)	83
4.3.3	Sistema ternário: Palmitato de Etila (1) + Água (2) + Glicerol (3)	85
4.3.4	Sistema ternário: Ácido Palmítico (1) + Etanol (2) + Água (3)	86
4.3.5	Sistema ternário: Ácido Palmítico (1) + Etanol (2) + Palmitato de Etila (3)	89
4.4	CURVAS DE CALIBRAÇÃO PARA AS LINHAS DE AMARRAÇÃO	89
4.4.1	Sistema ternário: Palmitato de etila (1) + Etanol (2) + Água (3)	89
4.4.2	Sistema ternário: Palmitato de etila (1) + Etanol (2) + Glicerol (3)	92
4.4.3	Sistema ternário: Ácido palmítico (1) + Etanol (2) + Água (3)	95
4.5	LINHAS DE AMARRAÇÃO	100
4.5.1	Sistema ternário: Palmitato de etila (1) + Etanol (2) + Água (3)	100
4.5.2	Sistema ternário: Palmitato de etila (1) + Etanol (2) + Glicerol (3)	104
4.5.3	Sistema ternário: Ácido palmítico (1) + Etanol (2) + Água (3)	107

4.5.4	Consistência dos resultados experimentais das linhas de amarração	108
4.6	MODELAGEM TERMODINÂMICA	112
4.6.1	Sistema ternário: Palmitato de etila (1) + Etanol (2) + Água (3)	113
4.6.2	Sistema ternário: Palmitato de etila (1) + Etanol (2) + Glicerol (3).....	117
4.6.3	Sistema ternário: Ácido palmítico (1) + Etanol (2) + Água (3)	121
5	CONCLUSÃO	124
5.1	SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS.....	125
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	126

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, a pesquisa por fontes de energia renováveis vem ganhando importância, no sentido de buscar a substituição das fontes de energia tradicionais, derivadas de petróleo e carvão, em função da poluição causada por estas últimas e também pelo fato destas fontes não serem renováveis.

Neste contexto, é de grande interesse o desenvolvimento e a pesquisa do biodiesel, um biocombustível derivado da biomassa renovável, que pode ser recomposta em um ritmo capaz de suportar sua utilização sem restrições ou risco de esgotamento. No Brasil, começou a ser pesquisado no início da década de 1970, devido à crise mundial do petróleo. Sua produção é bastante vantajosa em nosso país, pois há disponibilidade de vastas áreas para o plantio, além do clima e da geografia serem propícios para o cultivo das matérias-primas utilizadas na fabricação do biodiesel.

Biodiesel e diesel não possuem qualquer semelhança do ponto de vista químico: o biodiesel é uma mistura de monoésteres etílicos ou metílicos de ácidos graxos de cadeia longa, enquanto o diesel é uma fração obtida na destilação do petróleo, composto por uma mistura de hidrocarbonetos lineares, ramificados, cíclicos e policondensados, com um número médio de átomos de carbono entre C9 e C25. Entretanto, o biodiesel pode substituir total ou parcialmente o óleo diesel de fonte mineral nos motores de combustão interna de ciclo diesel, como os motores de caminhões, tratores, ônibus e outros veículos, ou em motores estacionários, como os utilizados para geração de energia elétrica.

A queima do biodiesel proporciona emissões menos poluentes, pois contém monoésteres e, assim, um teor na faixa de 10% de oxigênio, o que não ocorre no diesel de petróleo. O oxigênio ainda facilita a combustão dos hidrocarbonetos recalcitrantes do diesel quando se utiliza uma mistura com biodiesel. Esta mistura é denominada B2 quando é composta por 2% de biodiesel e 98% de óleo diesel; B25 quando contém 25% de biodiesel e 75% de óleo diesel e assim por diante, chegando ao B100 (100% de biodiesel).

O biodiesel pode ser obtido por rotas distintas, em reações conhecidas como esterificação e transesterificação, que diferem em muitos aspectos, pois envolvem diferentes espécies químicas, mecanismos e produtos formados. As etapas posteriores à reação envolvem a separação e purificação dos produtos formados. A eficiência destas etapas de separação e de purificação depende fortemente do entendimento da termodinâmica de equilíbrio de fases das espécies envolvidas, especialmente os equilíbrios líquido-vapor e

líquido-líquido. Neste trabalho foram feitos estudos de equilíbrio líquido-líquido, além de um estudo de equilíbrio sólido-líquido.

Este conhecimento é de vital importância aos processos, na medida em que o projeto e a operação adequados das etapas de separação resultam em produtos dentro das especificações de pureza necessárias, além de que qualquer perda dos ésteres nas outras fases compromete os aspectos econômicos do processo.

Com isso, o estudo das propriedades termodinâmicas das espécies envolvidas ao longo do processo, como ácidos graxos livres, ésteres de ácidos graxos, álcoois, água e glicerol, auxiliam no conhecimento e fornecem a base para uma otimização dos métodos e condições empregados nas etapas de separação e de purificação.

1.1 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo realizar o estudo das propriedades de mistura e dos equilíbrios de fases de sistemas envolvidos em reações de produção de biodiesel, além de realizar a aplicação e validação de uma metodologia de análise da composição de sistemas ternários que combina medidas da densidade e do índice de refração.

1.2 METAS

As metas para o desenvolvimento deste trabalho podem ser delineadas da seguinte forma:

- Determinação de propriedades de mistura, especificamente do volume molar de excesso e do desvio do índice de refração de sistemas binários e ternários sintetizados a partir da combinação dos seguintes componentes: ácido palmítico, ácido láurico, palmitato de etila, etanol, metanol, 1-hexanol, água e glicerol.
- Aplicação e validação da metodologia de análise da composição de sistemas ternários, através da utilização de medidas do índice de refração e da densidade.
- Determinação experimental do estado termodinâmico de Equilíbrio Líquido-Líquido (ELL) de sistemas ternários formados a partir da combinação dos compostos: palmitato de etila, etanol, água, glicerol e ácido palmítico.

- Determinação experimental do estado termodinâmico de Equilíbrio Sólido-Líquido (ESL) do sistema binário ácido palmítico e etanol.
- Realização da modelagem termodinâmica dos resultados obtidos, utilizando as teorias pertinentes para cada propriedade estudada.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo aborda as rotas de obtenção do biodiesel, apresentando as reações de esterificação e de transesterificação, e as etapas seguintes à reação em um processo industrial de produção do biodiesel, além de uma breve descrição das matérias-primas utilizadas e dos produtos formados. Também são abordados os conceitos de solução ideal, de propriedades de excesso e de Equilíbrio Líquido-Líquido. Na sequência, são apresentados os modelos de Energia Livre de Gibbs de excesso. Por último, são feitas as considerações finais, com a justificativa da escolha dos sistemas estudados neste trabalho.

2.1 BIODIESEL

2.1.1 Reação de obtenção do biodiesel

De modo geral, as principais reações empregadas na obtenção de biodiesel são a esterificação de ácidos carboxílicos e a transesterificação de triacilgliceróis.

Triacilgliceróis são óleos de vegetais superiores ou microrganismos (como algas) ou gorduras animais. Quimicamente, são ácidos carboxílicos de cadeia longa, encontrados como ésteres de gliceróis, razão pela qual são chamados por esse nome (FONTANA, 2011; SOLOMONS, 2006).

A transesterificação é a reação na qual o glicerol dos triacilgliceróis é deslocado por um álcool mais simples, normalmente metanol ou etanol, dando origem a um éster, conforme a reação indicada na Figura 1. A transesterificação, portanto, é a conversão de triésteres de ácidos graxos de cadeia longa ($> C_6$) em uma mistura de monoésteres (KNOTHE *et al.*, 2006).

Na reação de transesterificação normalmente são utilizados catalisadores básicos, como hidróxido de sódio ou de potássio (ou mais especificamente, os respectivos alcóxidos sódico e potássico); mas também podem ser utilizados catalisadores ácidos, como o ácido sulfúrico; resinas catiônicas fortemente ácidas; ou enzimas, como as lipases bacterianas, fúngicas ou de leveduras (KNOTHE *et al.*, 2006; FONTANA, 2011).

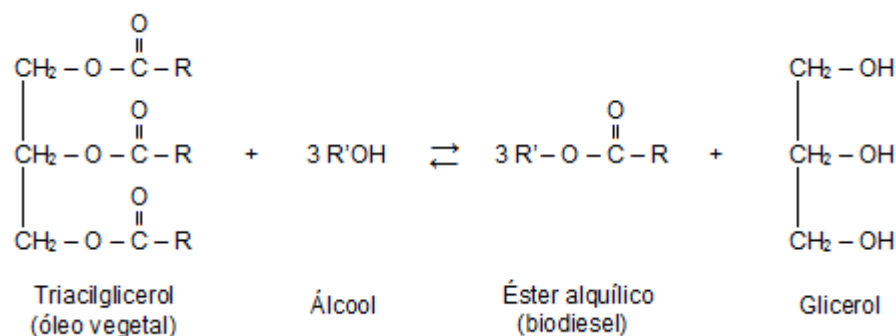


FIGURA 1 – REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO
FONTE: KNOTHE *et al.* (2006)

A reação incompleta de transesterificação pode formar intermediários e subprodutos indesejáveis, como os TAGs, DAGs e MAGs residuais (tri, di e monoacilgliceróis). Também são gerados outros subprodutos menores e inevitáveis, pois a presença de água no meio reacional proveniente do álcool utilizado, se este for o etanol, direciona parte das reações de transesterificação no sentido de formação de ácidos graxos livres (AGLs), os quais em meio alcalino formam sabões (transesterificação alcalina). A Figura 2 representa as reações possíveis a partir do radical acila, R, que neste caso é o $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}$ (FONTANA, 2011).

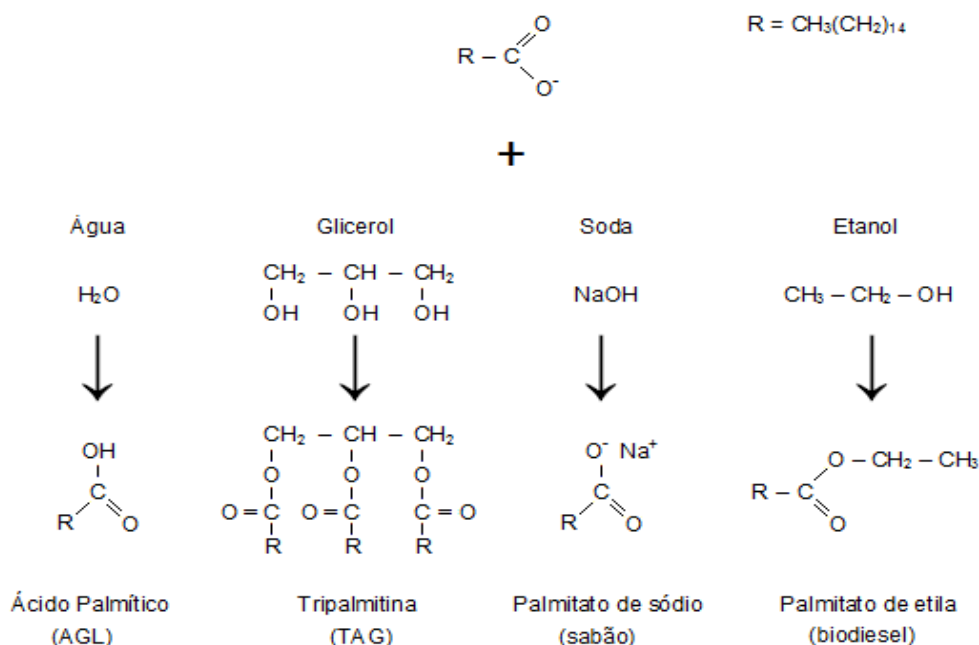


FIGURA 2 – REAÇÕES DO RADICAL ACILA DE ÁCIDO GRAXO
FONTE: FONTANA (2011)

A esterificação é uma reação que ocorre entre ácido carboxílico e álcool, que dão origem a um éster e água, conforme a Figura 3. As esterificações catalisadas por ácido são chamadas de esterificações de Fischer (SOLOMONS, 2006).

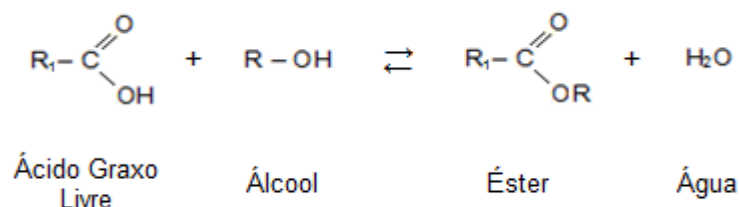


FIGURA 3 – REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO

O mecanismo de uma reação de esterificação de ácidos carboxílicos, utilizando catalisador ácido, é apresentado na Figura 4. Na Etapa (I), ocorre a protonação do ácido carboxílico. Em seguida, na Etapa (II), o álcool ataca o grupo carbonila protonado, dando origem a um intermediário tetraédrico. Neste intermediário, na Etapa (III), um próton é deslocado de um átomo de oxigênio para outro. Na Etapa (IV), ocorre a perda de uma molécula de água, formando um éster protonado que, por sua vez, perde um próton, na Etapa (V), gerando um éster (VI). Cada etapa deste processo é reversível, mas a presença do álcool em excesso desloca o equilíbrio no sentido da formação dos produtos e quase sempre ocorre a esterificação completa do ácido graxo (SOLOMONS, 2006).

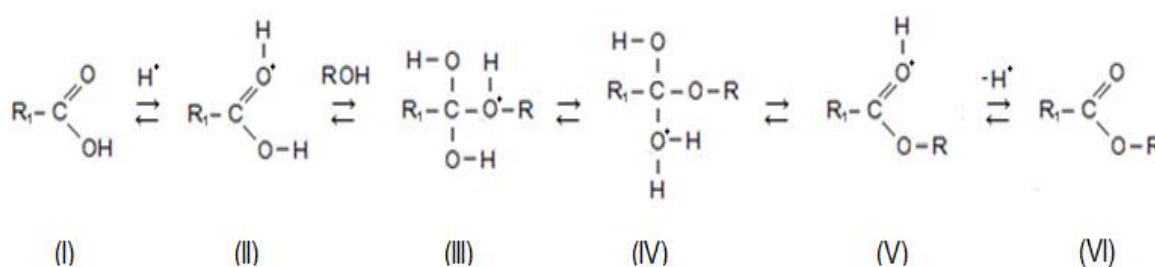


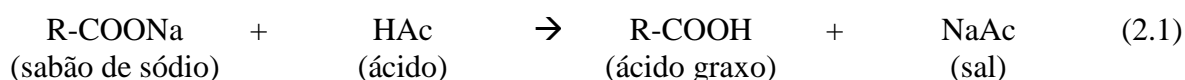
FIGURA 4 – MECANISMO DA ESTERIFICAÇÃO
FONTE: SOLOMONS (2006)

Embora muitas pesquisas tenham sido desenvolvidas ao longo dos últimos anos, ainda há uma ampla gama de matérias-primas que podem ser pesquisadas para a obtenção do biodiesel, bem como diferentes catalisadores – ou até mesmo ausência de catalisadores – e condições operacionais da reação.

2.1.2 Etapas de separação

Especificamente na reação de transesterificação, após a reação, o glicerol é separado dos ésteres em decantadores, pois sendo pouco solúvel na fase éster, a separação ocorre com facilidade. Como há excesso de álcool para impedir a reversão da reação de transesterificação, a eficiência da separação pode diminuir, pois o álcool aumenta a solubilidade entre o glicerol e o éster (KNOTHE *et al.*, 2006).

A fase pesada que sai do decantador contém cerca de 50% de glicerol, além do álcool, da maior parte do catalisador e dos sabões formados no processo. Desse modo, o glicerol precisa passar por um processo de purificação, composto por duas etapas. Na primeira etapa, um ácido é adicionado para quebrar os sabões em ácidos graxos livres e sais, em uma reação que segue a Equação (2.1), apresentada na sequência (KNOTHE *et al.*, 2006).



Os ácidos graxos livres não são solúveis no glicerol, flotando à superfície da mistura, onde são removidos e reciclados, enquanto os sais precipitam da solução, conforme a composição química do meio (KNOTHE *et al.*, 2006).

Na segunda etapa, é feita a evaporação do álcool presente no glicerol, por evaporação a vácuo ou por outro processo de evaporação. Após esta etapa, o glicerol alcança aproximadamente 85% de pureza. O processo de purificação do glicerol pode ser continuado através do refino do glicerol, que eleva a sua pureza para 99,5% a 99,7%, empregando processos de destilação a vácuo ou de troca iônica (KNOTHE *et al.*, 2006).

Quanto à fase leve, após a separação do glicerol, é adicionado ácido ao produto para neutralizar o catalisador e os sabões residuais, conforme a Equação (2.1) citada anteriormente. Isto contribui para que na etapa posterior, de lavagem, a quantidade de água necessária seja menor e também para evitar a formação de emulsões. Os ésteres então passam por um estripador de álcool, geralmente de separação a vácuo ou um evaporador de filme líquido descendente (KNOTHE *et al.*, 2006).

Em seguida, é feita a lavagem com água, com o objetivo de remover qualquer quantidade residual de catalisador, sabões, sais, álcool ou glicerol livre do produto final, sendo que os AGLs permanecerão no biodiesel. Após o processo de lavagem, a água residual é removida do biodiesel por um processo de evaporação a vácuo (KNOTHE *et al.*, 2006).

O álcool removido das duas fases é destilado, de modo a retirar a maior quantidade de água possível, e o álcool recuperado pode ser utilizado novamente no processo.

A representação deste processo é ilustrada na Figura 5.

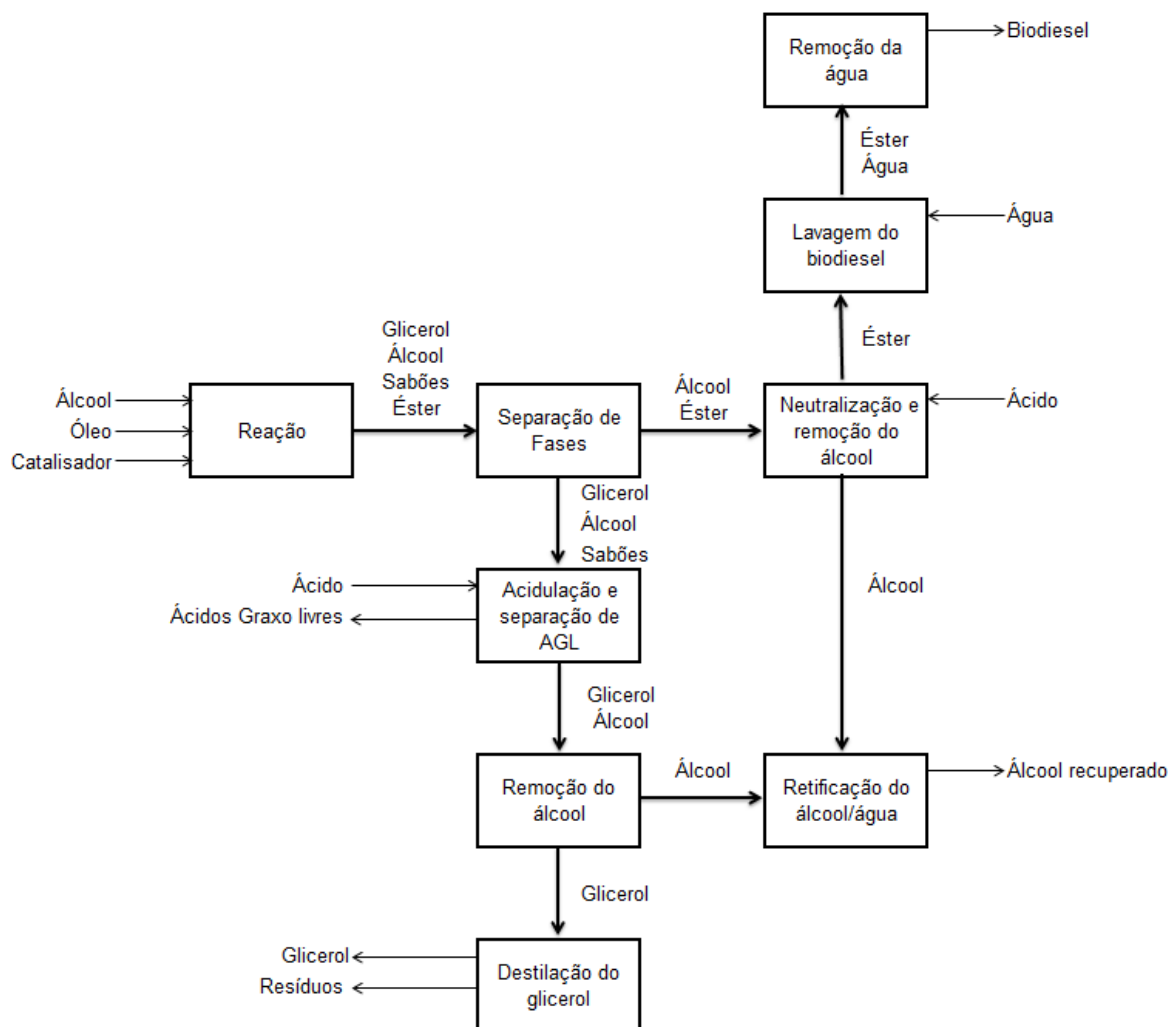


FIGURA 5 – DIAGRAMA DE BLOCOS DO PROCESSO DE FABRICAÇÃO DO BIODIESEL
FONTE: KNOTHE *et al.* (2006)

2.1.3 Matérias-primas

2.1.3.1 Óleos vegetais e gorduras animais

Qualquer vegetal produtor de óleo pode ser empregado para a produção de biodiesel, sendo que as matérias-primas utilizadas atualmente na produção do biodiesel incluem: algodão, amendoim, babaçu, buriti, canola, dendê, gergelim, girassol, jojoba, linhaça, mamona, nabo forrageiro, palmiste, pequi, pinhão manso, soja e tucumã. Podem ser utilizados

ainda óleos de fritura, sebo ou gordura animal além de óleo extraído de microalgas (PETROBRÁS, 2007).

Apesar da ampla gama de matérias-primas que podem ser utilizadas, alguns óleos vegetais são utilizados para outros fins mais específicos, sendo impensável utilizá-los como matéria-prima para a produção de biodiesel, caso dos óleos de oliva e de milho (FONTANA, 2011).

2.1.3.2 Ácidos Graxos Livres (AGLs)

Os Ácidos Graxos Livres (AGLs ou FFAs, do inglês *Free Fatty Acids*) são cadeias com 4 a 22 átomos de carbono, finalizadas com uma função carboxila. Ocasionalmente podem variar de 2 a 36 átomos de carbono ou mais: certos grupos de microrganismos podem conter ácidos graxos com 80 ou mais átomos de carbono. Os ácidos graxos podem ser saturados (quando há apenas ligações simples) ou insaturados (quando há presença de duplas ligações) (VISENTAINER; FRANCO, 2006).

Os ácidos graxos são lipídios, que são os principais combustíveis da maioria dos organismos, sendo uma das mais importantes formas de armazenamento de energia química (VISENTAINER; FRANCO, 2006).

A cadeia carbônica de um ácido graxo pode apresentar substituintes, como grupos metil, hidroxila, epóxido, carbonila, ciclopropano, ciclopropeno, éteres, entre outros. Estas variações na cadeia carbônica de um ácido graxo são responsáveis por suas diferentes propriedades físico-químicas (VISENTAINER; FRANCO, 2006).

Os ácidos graxos que compõem os triacilgliceróis naturais transferem parte de suas propriedades físico-químicas (como, por exemplo, o ponto de névoa, que indica a cristalização de alguns componentes e sua progressiva gelificação) para o biodiesel produzido, o que pode limitar a aplicação do biodiesel puro em países onde o inverno é rigoroso. Por exemplo, o diesel de petróleo começa a atingir o ponto de névoa em temperaturas menores do que $-7\text{ }^{\circ}\text{C}$, enquanto o biodiesel tem ponto de névoa entre $16\text{ }^{\circ}\text{C}$ (caso do biodiesel de sebo) e $-4\text{ }^{\circ}\text{C}$ (caso de óleos vegetais mais insaturados) (FONTANA, 2011).

A forma de ocorrência mais comum de ácidos graxos são os triacilgliceróis (TAGs), nos quais cada três radicais acila, mediante perda de água dos respectivos ácidos graxos, iguais ou diferentes, estão esterificados ao glicerol (FONTANA, 2011).

Os ácidos graxos saturados mais comuns nas fontes vegetais e animais são apresentados na Tabela 1, a seguir.

TABELA 1 – ÁCIDOS GRAXOS SATURADOS

Ácido Graxo	Nome sistemático	Símbolo	Fórmula
Butírico	Butanoico	C4:0	C ₄ H ₈ O ₂
Caproico	Hexanoico	C6:0	C ₆ H ₁₂ O ₂
Caprílico	Octanoico	C8:0	C ₈ H ₁₆ O ₂
Cáprico	Decanoico	C10:0	C ₁₀ H ₂₀ O ₂
Láurico	Dodecanoico	C12:0	C ₁₂ H ₂₄ O ₂
Mirístico	Tetradecanoico	C14:0	C ₁₄ H ₂₈ O ₂
Palmítico	Hexadecanoico	C16:0	C ₁₆ H ₃₂ O ₂
Esteárico	Octadecanoico	C18:0	C ₁₈ H ₃₆ O ₂
Araquídico	Eicosanoico	C20:0	C ₂₀ H ₄₀ O ₂
Behênico	Docosanoico	C22:0	C ₂₂ H ₄₄ O ₂
Lignocérico	Tetracosanoico	C24:0	C ₂₄ H ₄₈ O ₂

FONTE: FONTANA (2011)

2.1.3.3 Álcool

O metanol e o etanol são os álcoois mais utilizados no processo de fabricação do biodiesel. O etanol é mais utilizado nos países onde há abundância de colheitas ricas em carboidratos, como é o caso da cana-de-açúcar (20% de sacarose no caldo), batata, mandioca e milho (ricos em amido). Já o metanol, de origem petroquímica, é o álcool preferencial para a produção do biodiesel nos países do hemisfério Norte (Canadá, EUA e países da Comunidade Europeia) (FONTANA, 2011).

No Brasil, o etanol é produzido pela fermentação do caldo extraído da cana-de-açúcar por leveduras. Após a fermentação, o produto passa por várias etapas, culminando na sua destilação para retirar o excesso de água e adequá-lo ao uso combustível (PETROBRÁS, 2007).

Embora em volume ou massa a quantidade estequiométrica de etanol necessária para a transesterificação seja reduzida (aproximadamente 1/10 do volume de óleo vegetal), na prática é utilizado um excesso de 100% (razão molar óleo:etanol de 1:6 ao invés da razão

estequiométrica de 1:3) para deslocar a reação na direção da produção de biodiesel, minimizando a formação de tri, di, e monoacilgliceróis residuais (TAGs, DAGs, MAGs). Para 10 toneladas de óleo são utilizadas 2 toneladas de etanol, sendo que 1 tonelada é recuperável por destilação ou reciclagem a vácuo (FONTANA, 2011).

O mesmo é aplicado quando é utilizado o metanol, com a ressalva de que a transesterificação e a posterior separação da mistura pós-reacional (composta por biodiesel, glicerol e sabões ou AGLs) se dá muito mais facilmente na rota metílica do que na etílica (FONTANA, 2011).

2.1.4 Outros produtos

2.1.4.1 Glicerol

O glicerol, propanotriol ou vulgarmente glicerina, de fórmula $\text{CH}_2(\text{OH})\text{-CH}(\text{OH})\text{-CH}_2\text{OH}$, é um triálcool natural que serve como “âncora química” na composição dos triésteres de que são constituídos os óleos vegetais e gorduras animais. No processo de transesterificação, o glicerol deve ser deslocado, com o auxílio de um catalisador básico ou ácido, e simultaneamente substituído por metanol ou etanol para a produção dos monoésteres ou biodieseis. Cada triéster de óleo ou gordura pode então, estequiometricamente, resultar na formação de três moléculas de biodiesel (FONTANA, 2011).

Para cada tonelada de óleo vegetal, são produzidas cerca de 0,1 tonelada de glicerol bruto. Após a purificação, o glicerol é direcionado para fins cosméticos (40%); alimentícios (24%); síntese de resinas e ésteres (18%); outras aplicações farmacêuticas (7%) e outras aplicações em geral (11%) (FONTANA, 2011).

2.2 SOLUÇÃO IDEAL E PROPRIEDADES DE EXCESSO

Quando não estão disponíveis dados experimentais, a estimativa das propriedades termodinâmicas de uma mistura real é um problema bastante complicado, sendo necessário o conhecimento detalhado de dados de espectroscopia, da estrutura e do potencial de interação, além de utilizar a mecânica estatística. A precisão de uma técnica de estimação das propriedades é baseada no seu procedimento e aumenta na medida em que a diferença entre o

estado de referência e o estado real do sistema diminui. Dessa forma, tornou-se necessário o desenvolvimento do modelo da solução ideal, que é utilizado como um padrão para o comportamento de soluções reais (SMITH; VAN NESS; ABBOT, 2000; SEADER; HENLEY, 2006).

Matematicamente, as soluções líquidas são tratadas através de propriedades conhecidas como propriedades de excesso, que medem seu afastamento do comportamento de solução ideal, ou seja, as propriedades de excesso são definidas como a diferença entre o valor real da propriedade de uma solução e o valor que ela teria em uma solução ideal nas mesmas condições de temperatura, pressão e composição. Então, para uma propriedade termodinâmica extensiva M expressa em valor molar ou por unidade de massa, a propriedade de excesso M^E pode ser representada pela Equação (2.2), sendo que as propriedades de excesso para espécies químicas puras são nulas. (SMITH; VAN NESS; ABBOT, 2000).

$$M^E = M - M^{id} \quad (2.2)$$

Onde:

M^E é uma propriedade de excesso

M é uma propriedade real da mistura

M^{id} é uma propriedade de solução ideal

Em uma solução ideal, não há mudança nas forças intermoleculares médias de atração, assim como não há mudança na energia interna ou no volume, não há absorção ou liberação de calor e a pressão de vapor da mistura é uma função linear da composição molar (Lei de Raoult). Entretanto, nas soluções reais, os efeitos das ligações de hidrogênio ou da pressão interna resultam em desvios da idealidade. (EWELL; HARRISON; BERG, 1944)

O estudo das propriedades de excesso é de interesse particular para a compreensão das interações intermoleculares entre espécies presentes em misturas líquidas. Diversos autores relatam a utilização de dados da densidade e do índice de refração como base para o estudo das interações intermoleculares de misturas como, por exemplo, Mosteiro *et al.* (2001), El-Dossoki (2007), Alkindi, Al-Wahaibi e Muggeridge (2008), Vural, Muradoglu e Vural (2011), Faneite *et al.* (2012) e Chen, Lin e Tu (2012).

2.3 EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO (ELL)

Um importante conceito na termodinâmica é o estado de equilíbrio de um sistema, cujas características gerais são: (1) esse estado não varia com o tempo; (2) o sistema é uniforme ou é formado por subsistemas uniformes, sem gradientes de temperatura, pressão, velocidade ou concentração; (3) os fluxos de massa, calor ou trabalho entre o sistema e suas vizinhanças é zero; (4) a taxa líquida de todas as reações químicas é zero (SANDLER, 2000).

Estas características do estado de equilíbrio podem parecer tão restritivas a ponto de se imaginar que esse estado raramente ocorre. Entretanto, o estado de equilíbrio sempre irá ocorrer como estado final de um sistema fechado ao fluxo de massa, calor ou trabalho através das suas fronteiras (SANDLER, 2000).

Para alcançar o estado de equilíbrio, os sistemas fechados devem obedecer a critérios de equilíbrio e de estabilidade, mostrados na Tabela 2 (SANDLER, 2000).

TABELA 2 – CRITÉRIOS DE EQUILÍBRIO E DE ESTABILIDADE

Sistema	Restrição	Critério de equilíbrio	Critério de estabilidade
1 – Sistema isolado, adiabático, com vizinhanças fixas	Energia interna e volume constantes	$S = \text{máximo}$ $dS = 0$	$d^2S < 0$
2 – Sistema isotérmico fechado com vizinhanças fixas	Temperatura e volume constantes	$A = \text{mínimo}$ $dA = 0$	$d^2A > 0$
3 – Sistema isotérmico e isobárico	Temperatura e pressão constantes	$G = \text{mínimo}$ $dG = 0$	$d^2G > 0$
4 – Sistema isotérmico e isobárico aberto, movendo-se na velocidade do fluido	Temperatura, pressão e massa constantes	$G = \text{mínimo}$ $dG = 0$	$d^2G > 0$

FONTE: SANDLER (2000)

Os critérios de estabilidade mostrados na Tabela 2 podem ser aplicados também para sistemas multicomponentes com presença de mais de uma fase, resultando nos critérios para o equilíbrio de fases mostrado no conjunto de Equações (2.3), que considera a existência de duas fases no sistema (SANDLER, 2000).

$$\begin{aligned}
 T^I &= T^{II} \\
 P^I &= P^{II} \\
 \bar{G}_i^I &= \bar{G}_i^{II} \quad \text{ou} \quad \mu_i^I = \mu_i^{II}
 \end{aligned}
 \tag{2.3}$$

Uma mistura líquida composta por diferentes espécies químicas em algumas faixas de composição pode não satisfazer o critério de estabilidade $d^2G > 0$, formando então duas fases líquidas com composições distintas. Quando estas fases estão em equilíbrio termodinâmico, diz-se que o sistema está em Equilíbrio Líquido-Líquido. Este tipo de equilíbrio é muito importante em operações industriais de separação, como a extração com solventes (SMITH; VAN NESS; ABBOT, 2000).

2.3.1 Diagrama de Equilíbrio Líquido-Líquido

A Figura 6 é a forma mais comum de representar os dados de Equilíbrio Líquido-Líquido de um sistema. É um diagrama que possui a forma de um triângulo equilátero e cada ponto localizado nas bordas ou dentro deste triângulo representa uma composição de mistura. Cada vértice deste triângulo representa um componente puro e cada lado representa uma mistura binária. A leitura da composição do ponto M, por exemplo, é feita traçando retas perpendiculares a cada um dos lados do triângulo e que passam pelo ponto M, sendo que os valores são determinados pelo comprimento de cada uma destas retas (SEADER; HENLEY, 2006).

Este diagrama apresenta a curva binodal, representada pela linha contínua, e que representa os limites de miscibilidade. Na região abaixo dessa curva, como, por exemplo, um sistema com a composição representada pelo próprio ponto M, o sistema apresenta duas fases, ou seja, é um sistema heterogêneo. Acima dessa região, qualquer ponto representa um sistema com apenas uma fase (sistema homogêneo).

Finalmente, o diagrama apresenta também as linhas de amarração (ou *tie-lines*), que são as linhas tracejadas da Figura 6. Estas linhas de amarração servem para conectar os pontos que representam as composições das duas fases que estão em Equilíbrio Líquido-Líquido. Por exemplo, caso uma mistura com a composição do ponto M fosse deixada em repouso, ela separaria em duas fases: uma fase com a composição do ponto E e a outra fase com a composição do ponto R.

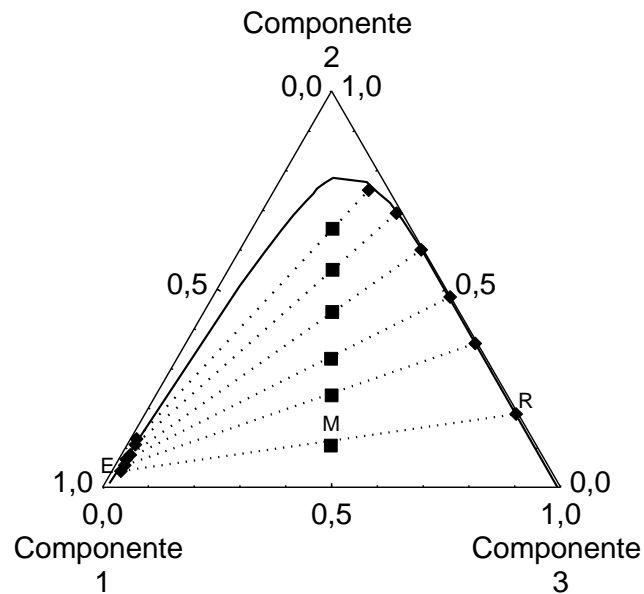


FIGURA 6 – DIAGRAMA TERNÁRIO PARA REPRESENTAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES DE UM SISTEMA TERNÁRIO

Os sistemas ternários podem apresentar diagramas com as características apresentadas na Figura 7. O diagrama do Tipo I é o mais comum deles, apresentando um par imiscível, representado pelos componentes 1 e 3. Já o diagrama do Tipo II é menos usual, apresentando dois pares imiscíveis, representados pelo par binário formado pelos componentes 1 e 3 e pelo par binário formado pelos componentes 2 e 3 (SEADER; HENLEY, 2006).

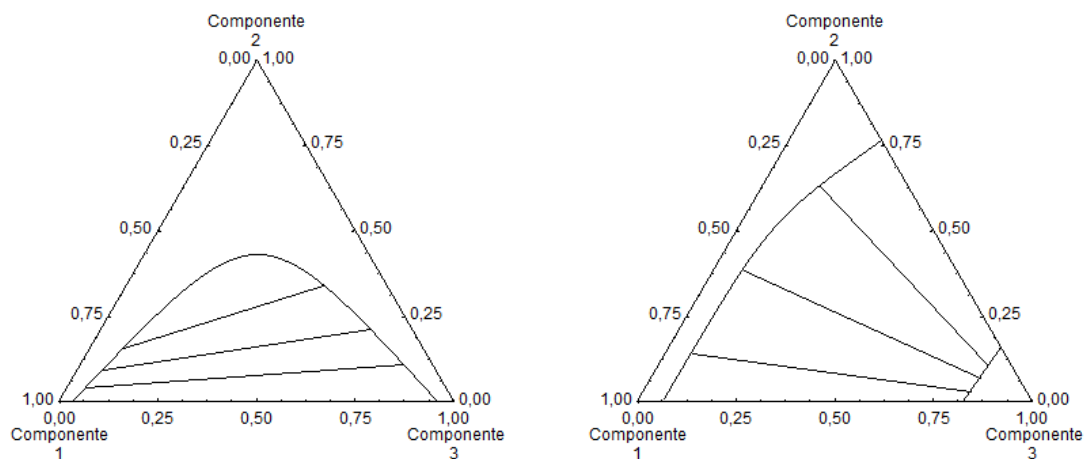


FIGURA 7 – TIPOS DE DIAGRAMAS PARA REPRESENTAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES DE SISTEMAS TERNÁRIOS

FONTE: SEADER e HENLEY (2006)

2.4 MODELOS DE ENERGIA LIVRE DE GIBBS DE EXCESSO

Para a correlação dos coeficientes de atividade de sistemas binários, foram desenvolvidas a expansão de Redlich-Kister e as equações de Margules e Van Laar. Estas correlações, entretanto, possuem uma fundamentação teórica limitada e a expansão para sistemas multicomponentes não pode ser feita (SMITH; VAN NESS; ABBOT, 2000).

Com isso, foi necessário realizar o desenvolvimento de novas teorias na termodinâmica molecular do comportamento de soluções líquidas. Uma destas teorias é baseada no conceito de composição local, que supõe que no interior de uma solução líquida são encontradas composições locais, que são diferentes da composição global da mistura, e são responsáveis pelas orientações moleculares de curto alcance e não-aleatórias que resultam de diferenças no tamanho molecular e das forças intermoleculares. Isto foi introduzido em 1964 através da proposição de um modelo para o comportamento de soluções, conhecido posteriormente como a equação de Wilson (1964). O sucesso desta equação na correlação de dados do ELV culminou no desenvolvimento de modelos de composição local alternativos, como as equações NRTL, UNIQUAC e UNIFAC (SMITH; VAN NESS; ABBOT, 2000).

A equação NRTL (*Non-Random, Two-Liquid*), desenvolvida por Renon e Prausnitz (1968, 1969), é aplicável a sistemas multicomponentes vapor-líquido, líquido-líquido e líquido-líquido-vapor e leva em conta parâmetros que correspondem a energias de interação entre pares de moléculas e parâmetros que caracterizam a tendência das diferentes espécies presentes de se distribuírem de forma não aleatória (SEADER; HENLEY, 2006).

O modelo UNIQUAC (*Universal Quasi-Chemical*) foi desenvolvido em uma tentativa de colocar os cálculos dos coeficientes de atividade da fase líquida de uma forma simples, por Abrams e Prausnitz (1975), que utilizaram a mecânica estatística para derivar uma expressão que pode ser estendida a misturas de moléculas que diferem apreciavelmente em tamanho e forma. Assim como nas equações de Wilson e NRTL, são utilizadas concentrações locais, mas a equação UNIQUAC utiliza a fração de área local como variável primária de concentração, ao invés das frações de volume locais ou frações molares locais (SEADER; HENLEY, 2006).

A fração de área local é determinada representando a molécula por uma série de segmentos. Cada molécula é caracterizada por dois parâmetros estruturais que são o volume molecular relativo (um parâmetro volumétrico) e a área superficial relativa da molécula (um parâmetro superficial) (SMITH; VAN NESS; ABBOT, 2000; SEADER; HENLEY, 2006).

A equação UNIQUAC é formada por duas partes, uma que considera os efeitos combinatoriais devido a diferenças no tamanho e forma das moléculas, e a outra que fornece a contribuição residual devido a diferenças nas forças intermoleculares (SEADER; HENLEY, 2006).

O método da contribuição de grupos UNIFAC (*UNIQUAC Functional-group Activity Coefficients*) é baseado na teoria do método UNIQUAC e foi apresentado por Fredenslund, Jones e Prausnitz (1975) e desenvolvido posteriormente por diversos autores, como Fredenslund, Gmehling e Rasmussen (1977), Gmehling, Rasmussen e Fredenslund (1982) e Larsen, Rasmussen e Fredenslund (1987) (SEADER; HENLEY, 2006).

Para estimar a energia livre de Gibbs parcial molar de excesso, \bar{g}_i^E , e os coeficientes de atividade, são necessários parâmetros de tamanho para cada grupo funcional e parâmetros de interação binários para cada par de grupos funcionais (SEADER; HENLEY, 2006).

Uma modificação do método UNIFAC proposta por Gmehling, Rasmussen e Fredenslund (1982), o modelo UNIFAC-Dortmund, buscou aperfeiçoar a habilidade dos métodos de contribuição de grupos na predição dos coeficientes de atividade da fase líquida. As modificações propostas visam correlacionar dados para misturas com uma ampla faixa de tamanhos moleculares e contornar a dependência com a temperatura com maior precisão. (SEADER; HENLEY, 2006).

Neste trabalho, serão utilizados os modelos termodinâmicos UNIFAC-LL, UNIFAC-Dortmund, NRTL e UNIQUAC, que vêm sendo utilizados em diversos trabalhos, como os de Andrade (2010) e Coelho (2011).

2.5 CONSIDERAÇÕES

O estudo do Equilíbrio Líquido-Líquido de sistemas relacionados ao biodiesel vem ganhando importância, na medida em que o biodiesel tem se firmado cada vez mais como uma alternativa aos combustíveis fósseis. Sendo assim, muitos trabalhos envolvendo estes sistemas foram publicados recentemente, como os de Ardila *et al.* (2010), Oliveira *et al.* (2011), Follegatti-Romero *et al.* (2012a), Follegatti-Romero *et al.* (2012b) e Mazutti *et al.* (2013).

Follegatti-Romero *et al.* (2012a) realizaram o estudo do Equilíbrio Líquido-Líquido do sistema ternário composto por palmitato de etila, etanol e glicerol, em que as linhas de amarração foram determinadas a 50 °C e 80 °C e a modelagem foi feita utilizando a equação

de estado CPA (*Cubic Plus Association*). Em outro trabalho, Follegatti-Romero *et al.* (2012b) realizaram o estudo do Equilíbrio Líquido-Líquido do sistema ternário composto por palmitato de etila, etanol e água, no qual as linhas de amarração foram obtidas a 25 °C, 35 °C e 60 °C, e novamente a equação de estado CPA foi utilizada para a modelagem.

No presente trabalho, foram realizados estudos com os mesmos sistemas trabalhados por Follegatti-Romero *et al.* (2012a, 2012b), mas em temperaturas diferentes: 25 °C, 40 °C e 55 °C, para a determinação da curva binodal, e 25 °C e 40 °C, para a determinação das linhas de amarração. Com isso, a intenção é ampliar a quantidade de dados de equilíbrio disponíveis na literatura a diferentes temperaturas para estes sistemas ternários. Além disso, foi feita a modelagem utilizando os modelos de NRTL, UNIFAC-LL, UNIFAC-Dortmund e UNIQUAC.

O estudo do ELL de sistemas envolvendo ácidos graxos ao invés dos ésteres de ácidos graxos também é importante para o desenvolvimento do processo de fabricação do biodiesel. Neste sentido, Maeda, Yamada e Hirota (1997) estudaram a região de miscibilidade do sistema ternário composto por ácido palmítico, etanol e água a 50 °C, 54,3 °C e 60 °C. No presente trabalho, foram obtidas a curva binodal e as linhas de amarração a 65 °C e foram utilizados os modelos de NRTL, UNIFAC-LL, UNIFAC-Dortmund e UNIQUAC para a modelagem termodinâmica.

Os resultados do estudo do Equilíbrio Sólido-Líquido (ESL) do sistema binário formado por ácido palmítico e etanol obtido neste trabalho também foram comparados com os valores obtidos por Maeda, Yamada e Hirota (1997), na faixa entre 20 °C e 60 °C.

As interações entre as espécies presentes no processo de fabricação do biodiesel, ou que eventualmente possam vir a fazer parte deste processo, foram avaliadas através da determinação dos efeitos de mistura, a partir de análises da densidade e do índice de refração de misturas binárias e ternárias contendo palmitato de etila, ácido palmítico, ácido láurico, metanol, etanol, 1-hexanol, água ou glicerol. Com isso, foram calculados o volume molar de excesso e o desvio do índice de refração.

O método analítico utilizado para a determinação das composições dos sistemas ternários também foi avaliado. Neste trabalho, foram utilizadas análises da densidade e do índice de refração, enquanto Follegatti-Romero *et al.* (2012a, 2012b) utilizaram diferentes métodos de cromatografia líquida e gasosa para determinar a composição dos sistemas ternários. Os resultados obtidos neste trabalho foram comparados com os resultados do trabalho de Follegatti-Romero *et al.* (2012b) para determinar a confiabilidade do método utilizado neste trabalho.

3 MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo, são relacionados os materiais utilizados na realização dos experimentos e são apresentados detalhadamente os sistemas, as temperaturas e os estudos que foram feitos. Além disso, são apresentados os procedimentos experimentais para a determinação do volume molar de excesso, do desvio do índice de refração e do estudo dos Equilíbrios Líquido-Líquido e Sólido-Líquido. Na sequência, são apresentados os métodos analíticos de determinação da composição dos sistemas binários e ternários. Por fim, é apresentada a modelagem termodinâmica, com a abordagem das equações de Redlich-Kister, de Othmer-Tobias e de Hand.

3.1 MATERIAL

Durante a elaboração deste trabalho, foram utilizados os seguintes reagentes: álcool etílico absoluto ($\geq 99,5\%$, Sigma-Aldrich), glicerol ($\geq 99,5\%$, Carlo Erba), ácido palmítico (98%, Sigma-Aldrich), palmitato de etila ($\geq 95\%$, Sigma-Aldrich), ácido láurico ($\geq 98\%$, Sigma-Aldrich), metanol ($\geq 99,8\%$, Vetec-Sigma-Aldrich), 1-hexanol (99+%, \geq Sigma-Aldrich) e água ultrapura (tipo I, ASTM D1193-99e1), que foi gentilmente cedida pelo Centro de Pesquisa e Processamentos de Alimentos (CEPPA – UFPR). Todos os reagentes foram utilizados sem nenhum processo prévio de purificação.

3.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste trabalho, foram determinados os volumes molares de excesso e os desvios do índice de refração dos seguintes sistemas binários e ternário, sendo também indicadas as temperaturas:

- Palmitato de etila + Etanol (a 25 °C, 40 °C e 55 °C);
- Glicerol + Etanol (a 25 °C, 40 °C e 55 °C);
- Água + Glicerol (a 25 °C, 40 °C e 55 °C);
- Etanol + Água (a 50 °C);
- Metanol + Água (a 50 °C);

- Etanol + Metanol (a 50 °C);
- Etanol + 1-Hexanol (a 50 °C);
- Metanol + 1-Hexanol (a 50 °C);
- Etanol + Ácido láurico (a 50 °C);
- Etanol + Ácido láurico + Água (a 50 °C);

O equilíbrio líquido-líquido foi estudado para os seguintes sistemas ternários, com suas temperaturas também sendo indicadas:

- Palmitato de Etila + Etanol + Água (a 25 °C, 40 °C e 55 °C);
- Palmitato de Etila + Etanol + Glicerol (a 25 °C, 40 °C e 55 °C);
- Palmitato de Etila + Água + Glicerol (a 25 °C);
- Ácido Palmítico + Etanol + Água (a 65 °C);
- Ácido Palmítico + Etanol + Palmitato de Etila (a 65 °C)

A partir dos diagramas de equilíbrio líquido-líquido obtidos, foram avaliadas as linhas de amarração dos sistemas ternários apresentados a seguir, sendo indicadas as temperaturas nas quais os estudos foram realizados:

- Palmitato de etila + Etanol + Água (a 25 °C e 40 °C);
- Palmitato de etila + Etanol + Glicerol (a 25 °C e 40 °C);
- Ácido palmítico + Etanol + Água (a 65 °C)

Finalmente, foi realizado o estudo do equilíbrio sólido-líquido do sistema binário ácido palmítico + etanol, na faixa de temperaturas entre 20 °C e 60 °C.

3.2.1 Determinação das densidades e dos volumes molares de excesso

Para este estudo, primeiramente, foram preparadas amostras dos sistemas binários e ternários com composições conhecidas, em que a massa de cada componente foi determinada em uma balança analítica da marca Shimadzu, modelo AY 220, com desvio padrão de 0,1 mg e capacidade total de 220 g.

Em seguida, foram realizadas as análises de densidade em duplicata, a temperaturas previamente estabelecidas. As análises de densidade foram feitas em um densímetro Anton-

Paar, modelo DMA 5000 M, com precisão de 0,000001 g/cm³ e exatidão de 0,000005 g/cm³ para a medida da densidade e com precisão de 0,001 °C e exatidão de 0,01 °C para a medida da temperatura.

A construção de diagramas da densidade em função da fração mássica de um dos componentes (w_1) apresentou, para quase todos os sistemas deste trabalho, uma tendência linear dos valores experimentais. Sendo assim, para os sistemas binários palmitato de etila + etanol, etanol + glicerol e água + glicerol, que tiveram as densidades medidas em três temperaturas diferentes, o melhor ajuste foi obtido através da utilização do modelo apresentado na Equação (3.1).

$$\rho = A + B \cdot w_1 + C \cdot \frac{1}{T} \quad (3.1)$$

Para os sistemas binários água + metanol (ou etanol), 1-hexanol + metanol (ou etanol) e etanol + ácido láurico, em que a densidade das amostras foi analisada em apenas uma temperatura, o terceiro termo da Equação (3.1) pode ser desconsiderado e o ajuste foi feito conforme a Equação (3.2).

$$\rho = A + B \cdot w_1 \quad (3.2)$$

Onde:

ρ é a densidade, em g/cm³

A, B e C são parâmetros ajustáveis

w_1 é a fração mássica do componente 1

T é a temperatura, em °C

Cabe ressaltar que para o único sistema ternário estudado, composto por etanol, ácido láurico e água, não foi realizado nenhum ajuste dos valores experimentais.

Para a determinação dos volumes molares de excesso das misturas binárias e ternárias analisadas, o cálculo foi feito utilizando a Equação (3.3).

$$\underline{V}^E = \underline{V} - \underline{V}^{id} \quad (3.3)$$

Onde:

\underline{V}^E é o volume molar de excesso, em cm³/mol

\underline{V} é o volume molar real da mistura, em cm³/mol

\underline{V}^{id} é o volume molar da solução ideal, em cm³/mol

O volume molar real da mistura, \underline{V} , é calculado utilizando a Equação (3.4):

$$\underline{V} = \frac{MM_1 \cdot x_1 + MM_2 \cdot x_2}{\rho} \quad (3.4)$$

Onde:

MM_1 e MM_2 são as massas molares dos componentes 1 e 2, respectivamente

Para sistemas binários, o volume molar da solução ideal, \underline{V}^{id} , é calculado através da equação a seguir:

$$\underline{V}^{id} = x_1 \cdot \underline{V}_1 + x_2 \cdot \underline{V}_2 \quad (3.5)$$

Onde:

x_1 e x_2 são as frações molares dos componentes 1 e 2

\underline{V}_1 e \underline{V}_2 são os volumes molares dos componentes 1 e 2 puros

A partir das análises de densidade dos componentes puros, são obtidos os volumes molares dos componentes puros (\underline{V}_i), através da aplicação da Equação (3.4), na qual, para o cálculo de \underline{V}_1 a fração molar do componente 2 (x_2) é zero e para o cálculo de \underline{V}_2 a fração molar do componente 1 (x_1) é zero.

Substituindo as Equações (3.4) e (3.5) na Equação (3.3), é obtida a equação para o cálculo dos volumes molares de excesso das misturas binárias, apresentada a seguir.

$$\underline{V}^E = \left(\frac{MM_1 \cdot x_1 + MM_2 \cdot x_2}{\rho} \right) - x_1 \cdot \underline{V}_1 - x_2 \cdot \underline{V}_2 \quad (3.6)$$

O volume molar de excesso pode ser calculado também para misturas ternárias, com a equação sendo desenvolvida de maneira análoga à feita anteriormente, que resulta na Equação (3.7).

$$\underline{V}^E = \left(\frac{MM_1 \cdot x_1 + MM_2 \cdot x_2 + MM_3 \cdot x_3}{\rho} \right) - x_1 \cdot \underline{V}_1 - x_2 \cdot \underline{V}_2 - x_3 \cdot \underline{V}_3 \quad (3.7)$$

3.2.2 Determinação dos índices de refração e dos desvios dos índices de refração

Com as mesmas amostras preparadas anteriormente, foram realizadas análises do índice de refração em triplicata, nas mesmas temperaturas para as quais a densidade foi

analisada. As análises do índice de refração foram feitas em um refratômetro de bancada tipo ABBE, com entrada para banhos termostáticos para controle da temperatura, cujos valores são lidos em índice refrativo na faixa entre 1,300 e 1,700, com exatidão de $\pm 0,0002$.

Os valores dos índices de refração foram ajustados conforme o conjunto de Equações (3.8), que possui uma forma linear e uma forma quadrática. A escolha da equação é determinada pela tendência observada dos dados experimentais.

$$\begin{aligned} n &= A + B \cdot w_1 \\ n &= A + B \cdot w_1 + C \cdot w_1^2 \end{aligned} \quad (3.8)$$

Onde:

n é o índice de refração

A , B e C são parâmetros ajustáveis

w_1 é fração mássica do componente 1

A seguir, foram calculados os desvios dos índices de refração (Δn), através das Equações (3.9) para sistemas binários e (3.10) para sistemas ternários (BROCOS *et al.*, 2003).

$$\Delta n = n - \varphi_1 \cdot n_1 - \varphi_2 \cdot n_2 \quad (3.9)$$

$$\Delta n = n - \varphi_1 \cdot n_1 - \varphi_2 \cdot n_2 - \varphi_3 \cdot n_3 \quad (3.10)$$

Onde:

n é o índice de refração da mistura

n_1 , n_2 e n_3 são os índices de refração dos componentes 1, 2 e 3 puros, respectivamente

φ_1 , φ_2 e φ_3 são as frações volumétricas dos componentes 1, 2 e 3, respectivamente

O cálculo é feito utilizando as frações volumétricas pois, de acordo com Brocos *et al.* (2003), é a forma em que os desvios dos índices de refração possuem significado físico, podendo ser comparados com os volumes molares de excesso. As frações volumétricas de cada componente i são calculadas através da Equação (3.11) (FANEITE *et al.*, 2012).

$$\varphi_i = \frac{x_i \cdot V_i}{\sum_{i=1}^{nc} x_i \cdot V_i} \quad (3.11)$$

Onde:

x_i é a fração molar do componente i na mistura

V_i é o volume molar do componente i puro

3.2.3 Obtenção da curva binodal

Para a determinação das curvas binodais dos sistemas, foi utilizado o método do ponto de névoa, que é um método similar a uma titulação, no qual a formação de uma nova fase é determinada visualmente através da turvação da amostra. O aparato experimental utilizado, mostrado na Figura 8, consiste de células de equilíbrio de vidro, para facilitar a observação da formação de uma nova fase. A temperatura é controlada por um banho termostático da marca Nova Ética, modelo 521/1D, que permite a circulação de água pela camisa das células e a agitação é feita utilizando um agitador magnético também da marca Nova Ética, modelo 114. A amostragem é feita em dois pontos de retirada dispostos na parte lateral das células, um deles para a amostragem da fase mais leve e o outro para a amostragem da fase mais pesada. Este método é muito utilizado na determinação da curva binodal, tendo sido utilizado anteriormente por Washburn e Rogers (1944), Maduro e Aznar (2008) e Follegatti-Romero *et al.* (2012), entre muitos outros.

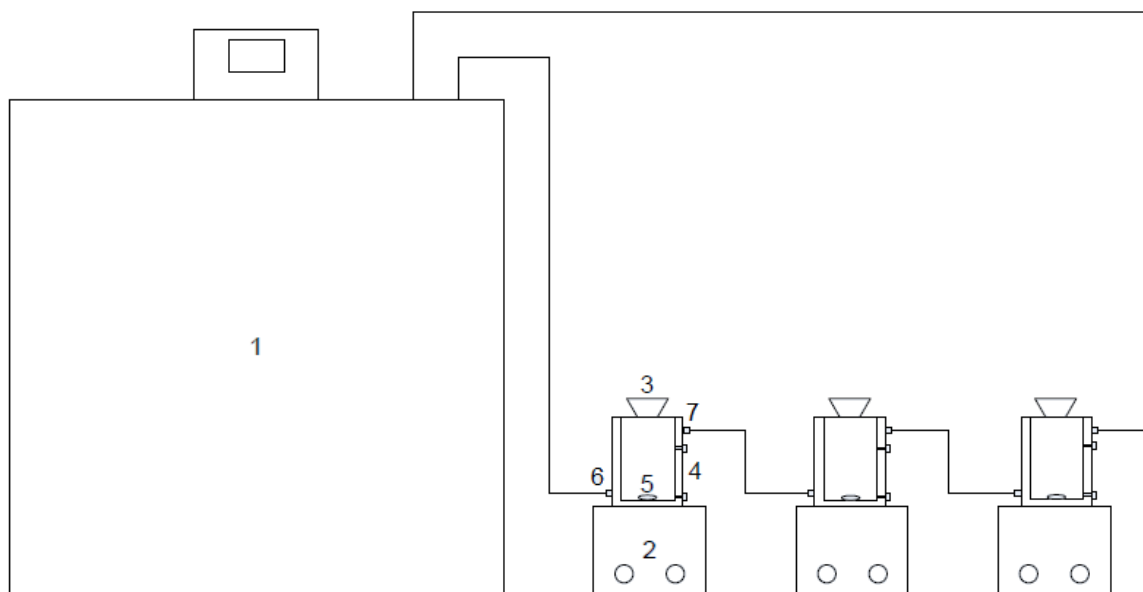


FIGURA 8 – APARATO EXPERIMENTAL: (1) BANHO TERMOSTÁTICO; (2) AGITADOR MAGNÉTICO; (3) CÉLULA DE EQUILÍBRIO; (4) PONTOS DE AMOSTRAGEM; (5) BARRA DE AGITAÇÃO MAGNÉTICA; (6) ENTRADA E (7) SAÍDA DE FLUIDO DE AQUECIMENTO NA CÉLULA DE EQUILÍBRIO

A curva binodal representa a fronteira entre a região onde há duas fases e a região onde há apenas uma fase, descrevendo também as composições das fases formadas. A curva binodal em si é composta por um lado correspondente a cada fase formada e, neste trabalho,

cada lado da curva foi construído separadamente, utilizando apenas uma amostra durante toda a obtenção dos dados de cada fase.

Para a determinação da curva binodal na região da fase rica no componente 1, primeiramente era adicionada na célula de equilíbrio uma quantidade conhecida deste componente e a agitação era iniciada. A composição do sistema neste instante é de 100% do componente 1, correspondente ao ponto A da Figura 9. Na sequência, era feita a adição do componente 3 utilizando uma seringa cuja massa era conhecida, até a observação da turvação da amostra dentro da célula, o que ocorre devido à presença de uma nova fase, sendo este o ponto de névoa. Então, a massa da seringa era determinada novamente, de forma que a massa do componente 3 adicionada era obtida pela diferença das massas antes e após a adição deste componente na célula de equilíbrio. Com estas massas, eram calculadas as frações mássicas e, neste instante, a composição da amostra dentro da célula corresponde ao primeiro ponto da curva binodal (ponto B da Figura 9).

Em seguida, era adicionada uma quantidade conhecida do componente 2 à célula de equilíbrio, de modo que a amostra voltasse a apresentar apenas uma fase. Esta nova composição é representada pelo ponto C na Figura 9, mas este ponto não é representado no diagrama ternário.

Para a determinação do segundo ponto da curva binodal, era feita a adição do componente 3, também utilizando uma seringa com massa conhecida, até a observação de um novo ponto de névoa. Então, era novamente determinada a massa da seringa, de forma que a massa adicionada era conhecida por essa diferença. A nova composição é calculada levando em conta as quantidades já adicionadas dentro da célula de equilíbrio e esta nova composição obtida é o segundo ponto da curva binodal, representado pelo ponto D da Figura 9.

Para a obtenção dos demais pontos da curva binodal, é feito o mesmo procedimento descrito, até que seja observada a tendência da curva. Para a determinação do lado da curva binodal que representa a fase rica no componente 3, é realizado o mesmo procedimento, agora com o primeiro ponto consistindo de 100% deste componente, com adição do componente 1 para que a amostra turvasse e do componente 2 para que a amostra voltasse a apresentar apenas uma fase.

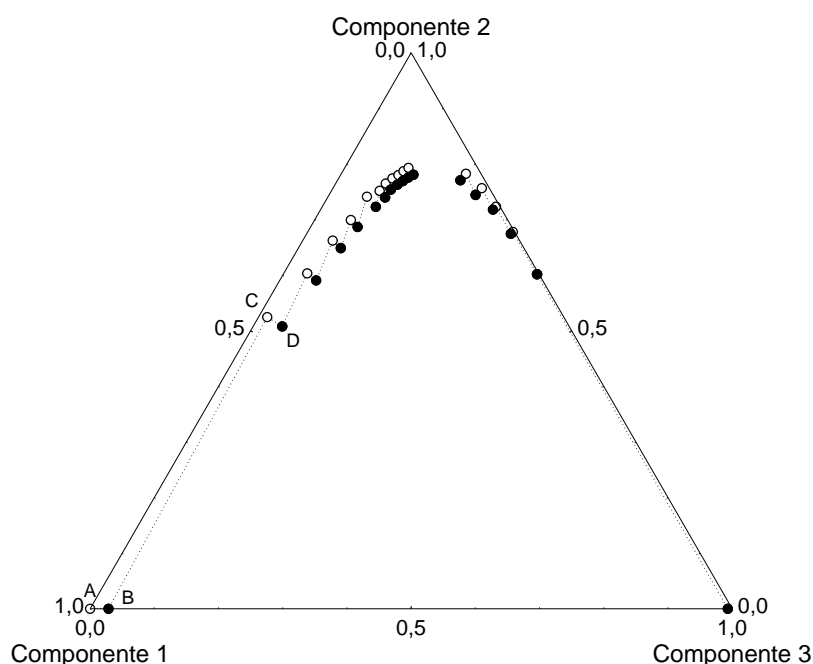


FIGURA 9 – REPRESENTAÇÃO DO PROCEDIMENTO DE OBTENÇÃO DA CURVA BINODAL

3.2.4 Obtenção das linhas de amarração

A partir das curvas binodais obtidas no item 3.2.3, eram escolhidas as composições globais a serem utilizadas na obtenção das linhas de amarração. A escolha foi feita de tal forma que os pontos correspondentes às composições globais estivessem na região de miscibilidade parcial, ou seja, dentro da curva binodal, e também de forma que houvesse a formação de aproximadamente a mesma quantidade das duas fases.

O fato das extensões das duas fases serem aproximadamente as mesmas é importante, pois uma quantidade muito pequena de uma fase em detrimento da outra poderia causar a perturbação das fases, e a consequente contaminação destas durante a amostragem, o que acarretaria em resultados errôneos das análises de densidade e índice de refração.

De acordo com estas composições globais escolhidas, as massas apropriadas dos componentes foram adicionadas a uma célula de equilíbrio, com a temperatura sendo controlada através da utilização de um banho termostático. Dentro da célula de equilíbrio, a mistura era agitada vigorosamente, através do emprego de um agitador magnético, durante o período de 4 horas, conforme reportado por Maduro e Aznar (2008).

Para o sistema ternário composto por palmitato de etila, etanol e glicerol, devido ao fato da viscosidade do glicerol ser muito alta na temperatura ambiente, a agitação magnética

não era suficiente para misturar este componente com os demais. Sendo assim, o etanol passou a ser adicionado à célula primeiro, sendo lentamente adicionado na sequência o glicerol, até que este componente se solubilizasse no etanol, tornando a agitação magnética suficiente para promover com sucesso o contato íntimo entre as fases.

Após esse tempo, a agitação era cessada e o sistema era deixado em repouso por 20 horas, conforme o procedimento utilizado por Maduro e Aznar (2008), período em que ocorria a separação de fases. Ao final desse tempo, era considerado que o sistema já havia atingido o equilíbrio termodinâmico e eram feitas amostragens de cada uma das fases, através das retiradas laterais das células de equilíbrio. Em seguida, eram feitas as análises de densidade e de índice de refração de cada amostra coletada.

3.2.5 Equilíbrio Sólido-Líquido do sistema binário ácido palmítico (1) + etanol (2)

O ácido palmítico apresenta ponto de fusão em torno de 62 °C, conforme reportado por Maeda, Yamada e Hirota (1997). Dessa forma, a tentativa de desenvolver estudos do equilíbrio líquido-líquido de sistemas envolvendo este composto foi confrontada com problemas de equilíbrio do tipo sólido-líquido, motivo pelo qual este estudo de solubilidade foi feito.

Para a determinação do equilíbrio sólido-líquido do ácido palmítico com o etanol, o estudo de solubilidade foi feito utilizando o mesmo aparato experimental dos testes anteriores. A temperatura do banho termostático foi estabelecida e, quando atingiu o valor desejado, uma massa conhecida de etanol foi adicionado à célula e, sob agitação magnética, o ácido palmítico foi adicionado, até que este não solubilizasse mais no etanol. A formação desta fase sólida indicava que a solução dentro da célula de equilíbrio estava saturada com corpo de fundo.

Verificada a formação dessa fase sólida, o sistema era deixado sob agitação magnética por mais uma hora. Ao fim deste período, a agitação era desligada e o sistema era deixado em repouso por mais uma hora, para que ocorresse a separação das fases sólida e líquida. Em seguida, era realizada a amostragem da fase líquida, para posterior análise e determinação da quantidade do soluto presente na mistura binária.

3.3 MÉTODOS ANALÍTICOS

3.3.1 Determinação da composição de sistemas ternários

É possível determinar a composição de misturas de sistemas binários através da análise da densidade ou do índice de refração. Entretanto, para misturas com três componentes não há grau de liberdade suficiente, de modo que, para a determinação da composição de sistemas ternários, é necessária a utilização combinada destas duas análises.

Para a determinação da composição de sistemas ternários, Maduro e Aznar (2008) combinaram medidas da densidade com análises de espectrofotometria UV. Este método foi validado através da utilização da análise do índice de refração, ao invés da espectrofotometria UV, para a determinação da composição do sistema ternário água + benzeno + 1-butanol, estudado por Washburn e Strandkov (1944), que utilizaram apenas as medidas do índice de refração feitas em duas temperaturas distintas para a determinação da composição deste sistema ternário.

Além disso, análises da densidade e do índice de refração foram utilizadas por Arce *et al.* (1998) para determinar a composição de sistemas ternários. Os resultados destas análises foram ajustados seguindo o modelo mostrado na Equação (3.12), que tornou possível a determinação da composição do sistema ternário Terc-Amil Metil Éter (TAME) + metanol + 2,2,4-trimetilpentano, mas não a do sistema TAME + metanol + metilciclohexano.

$$y = \sum_{k=0}^k A_k \cdot x^k \quad (3.12)$$

Onde:

y é a propriedade física a ser correlacionada

x é a fração molar

A_k são parâmetros ajustáveis

k é o grau do polinômio

Neste trabalho, foram utilizadas as análises combinadas da densidade e do índice de refração para determinar as composições de sistemas ternários. Entretanto, foi utilizado um modelo quadrático para o ajuste das medidas da densidade e do índice de refração, conforme a Equação (3.13), ao invés do modelo utilizado por Arce *et al.* (1998), que foi apresentado na

Equação (3.12). Estas equações do modelo são obtidas a partir da construção das curvas de calibração e podem ser utilizadas para a determinação da composição dos sistemas ternários.

$$y = A + B \cdot w_1 + C \cdot w_2 + D \cdot w_1^2 + E \cdot w_1 \cdot w_2 + F \cdot w_2^2 \quad (3.13)$$

Onde:

y é a densidade ou o índice de refração

A, B, C, D, E e F são os parâmetros ajustáveis

w_1 e w_2 são as frações mássicas dos componentes 1 e 2, respectivamente

As curvas de calibração foram obtidas para cada sistema a partir da realização de análises da densidade e do índice de refração de amostras com composições conhecidas, a temperaturas pré-estabelecidas. Estas amostras foram sintetizadas exclusivamente para a construção das curvas de calibração e as composições foram escolhidas a partir das curvas binodais obtidas na maior temperatura. Como, para todos os sistemas deste trabalho, a região de imiscibilidade que é limitada pela curva binodal diminui com o aumento da temperatura, é necessária a escolha da maior temperatura para realizar as análises, evitando que ocorra a formação de uma nova fase nas amostras durante a realização das análises. O surgimento de uma segunda fase nas amostras poderia causar erros nas medidas das propriedades físicas.

Os resultados destas análises foram plotados em um diagrama tridimensional, da densidade ou do índice de refração em função das frações mássicas w_1 e w_2 e a partir destes diagramas foram ajustados os modelos, utilizando o software Statistica 8.0, que emprega o método dos mínimos quadrados para o ajuste dos dados. Para cada sistema ternário, foram obtidas duas equações, uma para a densidade e a outra para o índice de refração, ambas com a forma da Equação (3.13).

Para a determinação da composição, a densidade e o índice de refração das amostras de sistemas ternários foram medidos na mesma temperatura em que as curvas de calibração foram obtidas, e a resolução do sistema de equações composto por estas duas equações dos modelos fornece as frações mássicas w_1 e w_2 das amostras.

O sistema de equações é resolvido numericamente utilizando o suplemento Solver do programa Microsoft Excel, no qual a Função Objetivo mostrada na Equação (3.14) é minimizada através da alteração de variáveis, que são as frações mássicas dos componentes 1 e 2 (w_1 e w_2). A Função Objetivo é o somatório dos quadrados das diferenças entre os valores experimentais e os valores calculados pelo modelo, e engloba tanto os valores da densidade quanto os valores do índice de refração. Devido ao baixo valor que o somatório apresenta,

este termo é multiplicado por um fator 10^{10} , aumentando assim a ordem de grandeza da Função Objetivo. Caso esse fator não fosse utilizado, o Solver não seria inicializado, pois entenderia que o critério de parada dos cálculos já está satisfeito.

$$F_{ob} = 10^{10} \cdot \sum_{i=1}^{NA} [(n_i^{exp} - n_i^{mod})^2 + (\rho_i^{exp} - \rho_i^{mod})^2] \quad (3.14)$$

Onde:

F_{ob} é a função objetivo

n_i^{exp} é o índice de refração medido experimentalmente

n_i^{mod} é o índice de refração calculado pelo modelo

ρ_i^{exp} é a densidade medida experimentalmente

ρ_i^{mod} é a densidade calculada pelo modelo

NA é o número de amostras analisadas

O cálculo requer também a escolha de um valor inicial, o que é feito levando em conta a fase em questão. Para a fase rica em um determinado componente, a fração mássica deste componente utilizada para a inicialização do cálculo era de 0,90, enquanto as frações mássicas dos outros dois componentes eram estabelecidas em 0,05. A fração do terceiro componente era obtida a partir do balanço de massa, no qual a soma das frações é igual a 1.

Para melhor visualizar a essência deste método, são apresentadas as figuras a seguir. Primeiramente, na Figura 10, são representadas duas superfícies de resposta obtidas com base no que foi descrito até aqui. Cada superfície é correspondente às análises feitas, sendo uma superfície referente aos valores obtidos para o índice de refração e a outra superfície referente aos valores obtidos para a densidade. Cabe ressaltar que as amostras utilizadas em ambas as análises são as mesmas, ou seja, uma amostra possui um valor de densidade e outro valor do índice de refração, com ordens de grandeza diferentes, mas com frações mássicas iguais.

Em gráficos tridimensionais como o da Figura 10, existem infinitos planos, cada um deles para um mesmo valor da densidade ou do índice de refração. Por exemplo, nas faces superiores dos cubos, têm-se os valores constantes de 1,1 g/cm³ para a densidade e de 1,44 para o índice de refração. Estes planos podem cruzar a superfície de resposta gerada, dando origem a uma reta ou curva, que são apresentadas na Figura 11, sendo a linha tracejada referente ao valor do índice de refração constante (igual a 1,4217) e a linha contínua referente ao valor da densidade constante (igual a 0,830259 g/cm³).

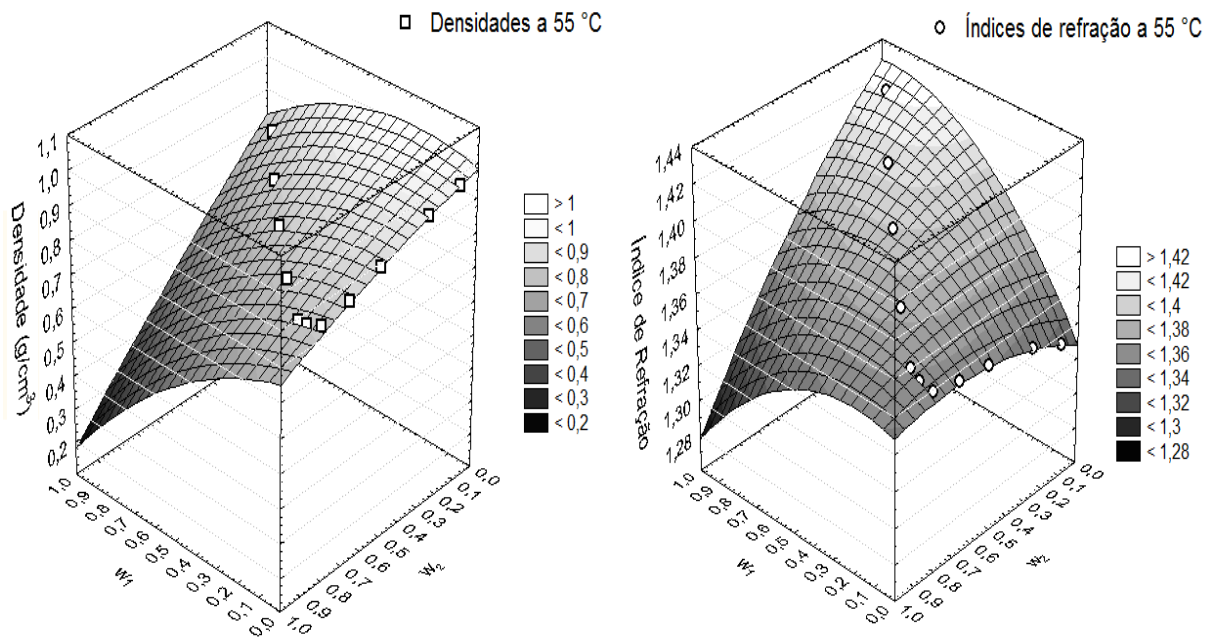


FIGURA 10 – EXEMPLOS DE SUPERFÍCIES DE RESPOSTA OBTIDAS EXPERIMENTALMENTE

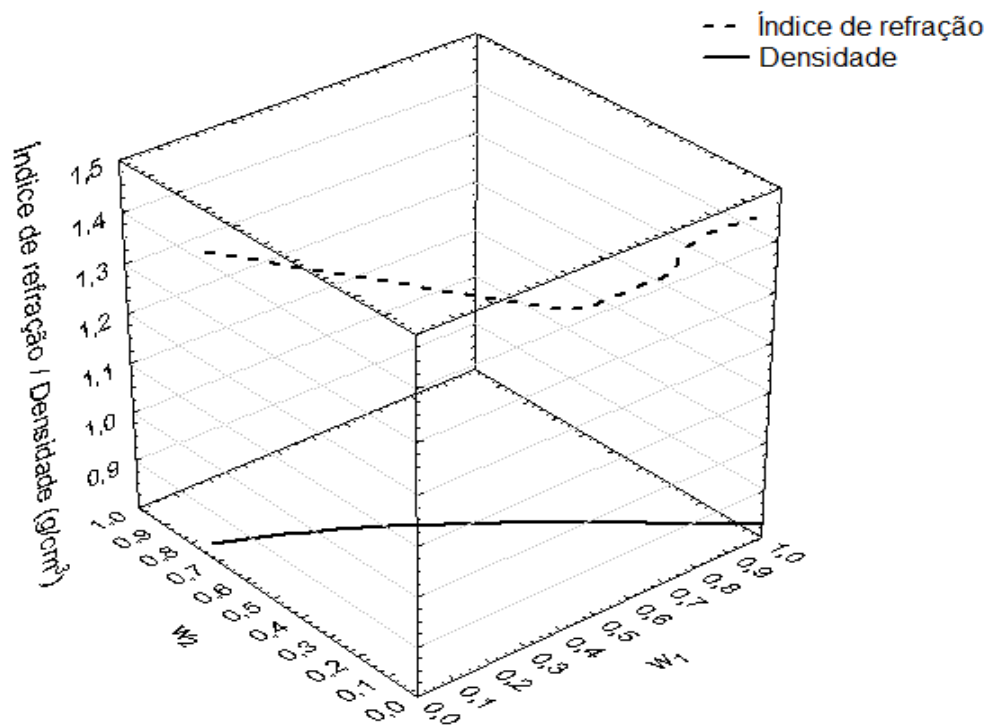


FIGURA 11 – CURVAS A DENSIDADE E ÍNDICE DE REFRAÇÃO CONSTANTES

A Figura 11 pode ser observada através de uma vista superior, o que significa que a ordem de grandeza das propriedades físicas medidas não será levada em conta, apenas suas frações mássicas, o que é representado pela Figura 12, na qual a intersecção das duas retas representa o valor das frações mássicas da amostra analisada.

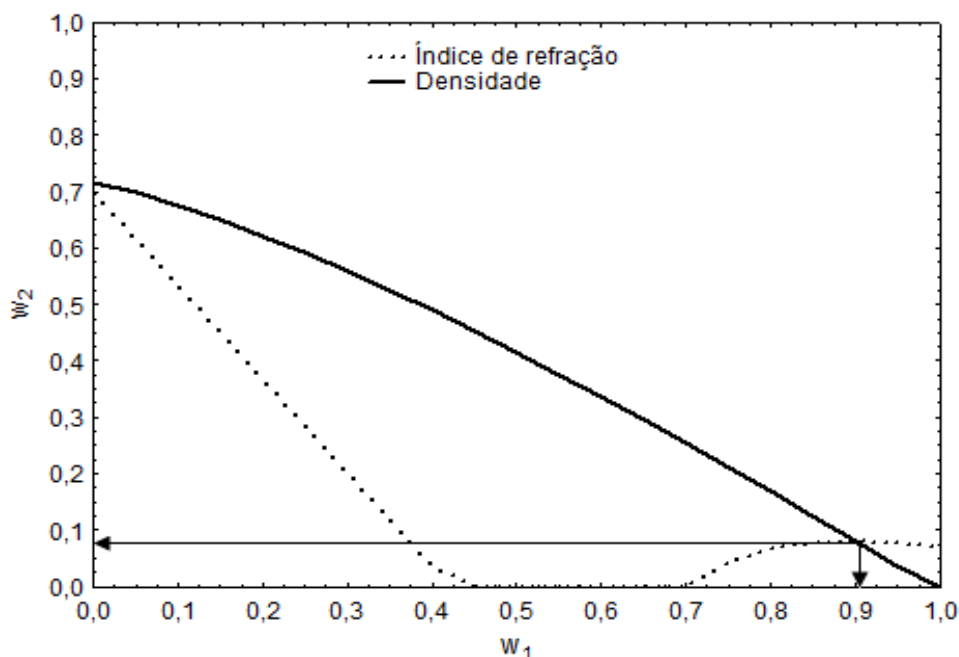


FIGURA 12 – DETERMINAÇÃO GRÁFICA DAS FRAÇÕES MÁSSICAS

A partir da Figura 12, outra importante questão pode ser discutida. Os eixos deste gráfico possuem intervalos de 0 a 1, que é a faixa onde as frações mássicas possuem significado físico, pois $0 < w_i < 1$. Sendo assim, as raízes dos sistemas de equações que ficarem fora desta faixa não são de interesse para este estudo.

As equações do modelo foram validadas antes de efetivamente serem utilizadas para a determinação das composições dos sistemas. A partir dos valores da densidade e do índice de refração já medidos, foi feita a resolução numérica do sistema de equações, conforme citado anteriormente. Dessa forma, foram obtidos novos valores para as frações mássicas, chamados de frações mássicas do modelo. Estes valores foram comparados aos valores reais das frações mássicas, sendo determinado o erro absoluto. Se o valor dos erros absolutos for baixo (menor de 5%), as equações do modelo estão validadas e podem ser utilizadas para a determinação da composição do sistema ternário.

3.3.2 Determinação da composição do sistema ternário ácido palmítico (1) + etanol (2) + água (3)

Diversas amostras deste sistema ternário apresentaram cristalização logo após a retirada das células de equilíbrio, pois o ácido palmítico tem ponto de fusão em torno de 62 °C, conforme citado por Maeda, Yamada e Hirota (1997). Para evitar problemas nas análises da densidade e do índice de refração, foi necessário diluir as amostras com a adição de etanol, de modo que estas amostras apresentassem apenas uma fase líquida. A diluição também permitiu que as análises fossem feitas a 30 °C, o que facilita as medidas, pois uma temperatura de análises muito alta pode levar à formação de bolhas no interior do bulbo do densímetro, causando erros no equipamento que o impedem de medir a densidade.

Para este sistema, o procedimento utilizado está representado na Figura 13 e é descrito detalhadamente a seguir.

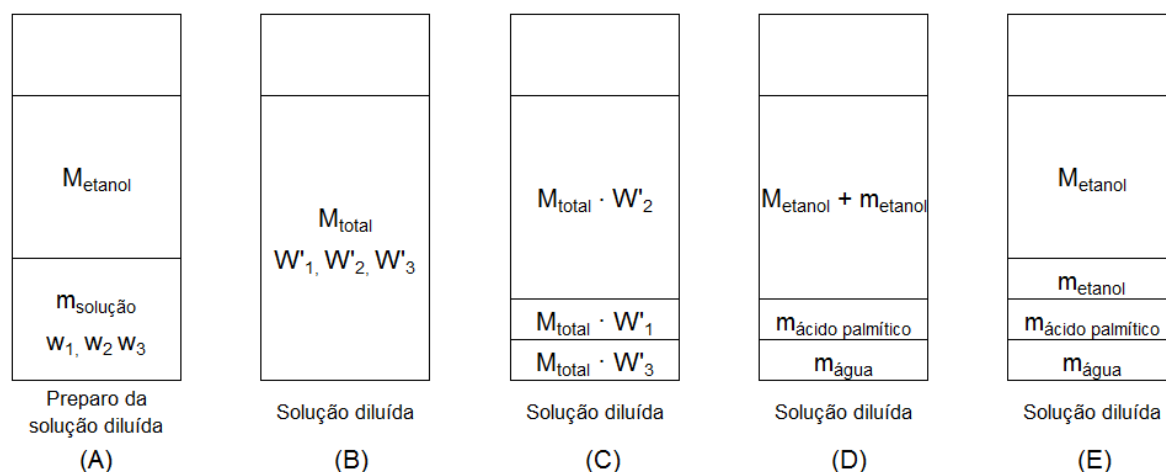


FIGURA 13 – DESENHO ESQUEMÁTICO DO PROCEDIMENTO DE DILUIÇÃO DAS AMOSTRAS

Na Figura 13, (A) representa o preparo da solução diluída, no qual uma amostra da solução com frações mássicas w_1, w_2 e w_3 a serem determinadas era adicionada a um tubo de ensaio, sendo esta massa determinada na sequência ($m_{\text{solução}}$). Em seguida, o etanol era adicionado ao tubo de ensaio, sendo esta quantidade determinada também (M_{etanol}).

Deste modo, era obtida a solução diluída (B), com massa M_{total} , que é obtida a partir da soma das massas da solução e de etanol adicionadas ao tubo de ensaio, conforme a Equação (3.15).

$$M_{\text{total}} = m_{\text{solução}} + M_{\text{etanol}} \quad (3.15)$$

Onde:

M_{total} é a massa da solução diluída, em gramas

$m_{\text{solução}}$ é a massa da solução com frações mássicas desconhecidas, em gramas

m_{etanol} é a massa de etanol utilizada na diluição, em gramas

Após o preparo da solução diluída, foram feitas análises do índice de refração e da densidade a 30 °C, sendo determinadas as frações mássicas desta solução, W'_1 , W'_2 e W'_3 , a partir de curvas de calibração construídas a esta mesma temperatura, conforme descrito no item 3.3.1. É necessário frisar que para este sistema as curvas de calibração foram elaboradas com valores representativos da solução após a diluição, ou seja, com valores altos de etanol e mais baixos dos outros dois componentes.

Após a determinação das frações mássicas das amostras diluídas, era possível calcular as massas de cada componente na solução diluída (m_i'), através da multiplicação destas frações pela massa total da solução diluída (M_{total}), conforme a Equação (3.16), o que é representado por (C) e (D) na Figura 13.

$$m_i' = W'_i \cdot M_{\text{total}} \quad (3.16)$$

As massas de água e de ácido palmítico na solução diluída são equivalentes às suas massas na amostra da solução com frações mássicas desconhecidas, sendo determinadas diretamente a partir da Equação (3.16)

Já a quantidade de etanol na amostra da solução com frações mássicas desconhecidas, como este foi utilizado para a diluição, é a massa de etanol calculada pela Equação (3.16) menos a massa de etanol utilizada na diluição, conforme (E) na Figura 13. Assim, as massas de cada componente na amostra da solução com composição desconhecida podem ser calculadas através das equações apresentadas na Tabela 3.

TABELA 3 – EQUAÇÕES PARA O CÁLCULO DAS MASSAS DA SOLUÇÃO

m_1 (g)	m_2 (g)	m_3 (g)
$= m_1' = W'_1 \cdot M_{\text{total}}$	$= m_1' - m_{\text{etanol}} = W'_2 \cdot M_{\text{total}} - m_{\text{etanol}}$	$= m_3' = W'_3 \cdot M_{\text{total}}$

As frações mássicas da solução puderam, então, finalmente ser encontradas, através da Equação (3.17).

$$w_i = \frac{m_i}{m_{\text{solução}}} \quad (3.17)$$

As diluições foram preparadas utilizando massa ao invés do volume, pois as amostras foram preparadas a temperatura diferente da temperatura de análise da densidade, o que poderia gerar inconsistências no valor do volume.

3.3.3 Determinação da composição do sistema binário ácido palmítico + etanol

Para a quantificação do ácido palmítico presente nas misturas com etanol, as amostras foram diluídas com a adição de mais etanol e a análise da densidade foi feita a 30 °C. Isto foi feito por dois motivos: (1) a presença de sólidos nas misturas pode ocasionar erros de amostragem, pois apenas a fase líquida é injetada no densímetro; (2) a temperatura das análises de densidade deveria ser acima de 62 °C para evitar a situação anterior, mas essa temperatura está próxima ao ponto de ebulição do etanol, que é de aproximadamente 79 °C, o que pode causar evaporação do mesmo e, conseqüentemente, erros de composição.

A temperatura de 30 °C para a realização das análises da densidade foi escolhida a partir da observação do trabalho de Maeda, Yamada e Hirota (1997), no qual é possível observar que a solubilidade do ácido palmítico em etanol aumenta consideravelmente quando a temperatura aumenta de 20 °C para 30 °C. Além disso, quando a temperatura em que é feita a análise da densidade é mais baixa, não há formação de bolhas no interior do bulbo do densímetro, que influenciam o valor medido da densidade, diferentemente do que ocorre quando as análises de densidade são feitas em temperaturas mais altas.

Os valores das densidades foram utilizados em uma curva de calibração previamente construída, determinando a quantidade de soluto presente nesta mistura binária. A equação da curva de calibração foi feita seguindo a forma da Equação (3.2).

3.4 MODELAGEM TERMODINÂMICA

3.4.1 Correlações do volume molar de excesso e do desvio do índice de refração

Os resultados obtidos para os volumes molares de excesso e para os desvios do índice de refração foram correlacionados com o polinômio de Redlich e Kister (1948), conforme o conjunto de Equações (3.18), que apresenta este polinômio adaptado para os cálculos do volume molar de excesso e do desvio do índice de refração.

$$\begin{aligned}\underline{V}^E &= x_1 \cdot x_2 \cdot \sum_{i=0}^m A_i \cdot (x_1 - x_2)^i \\ \Delta\varphi_n &= \varphi_1 \cdot \varphi_2 \cdot \sum_{i=0}^m A_i \cdot (\varphi_1 - \varphi_2)^i\end{aligned}\tag{3.18}$$

Onde:

\underline{V}^E é o volume molar de excesso

$\Delta\varphi_n$ é o desvio do índice de refração

A_i são parâmetros ajustáveis

x_1 e x_2 são as frações molares dos componentes 1 e 2, respectivamente

φ_1 e φ_2 são as frações volumétricas dos componentes 1 e 2, respectivamente

m é o grau do polinômio

A série foi truncada no 2.º termo e os parâmetros das equações anteriores foram ajustados utilizando o programa Microsoft Excel. O desvio padrão entre os valores experimentais e os valores ajustados pela equação de Redlich-Kister é calculado através da Equação (3.19).

$$\sigma = \left(\frac{\sum_i^{N_A} (M_{exp}^E - M_{RK}^E)^2}{N_A - N_P} \right)^{0,5}\tag{3.19}$$

Onde:

σ é o desvio padrão

M_{exp}^E são os volumes molares de excesso ou os desvios do índice de refração calculados a partir dos resultados experimentais

M_{RK}^E são os volumes molares de excesso ou os desvios do índice de refração calculados a partir da correlação de Redlich-Kister

N_A é o número de observações experimentais

N_P é o número de parâmetros

O modelo de Redlich-Kister foi utilizado por diversos autores para correlacionar valores experimentais, como Aucejo *et al.* (1996), Aucejo, Burguet e Muñoz (1996), Mosteiro *et al.* (2001), Alkindi, Al-Wahaibi e Muggeridge (2008), Vural, Muradoglu e Vural (2011), Faneite *et al.* (2012).

3.4.2 Consistência das linhas de amarração

Em uma tentativa de correlacionar as composições obtidas experimentalmente das linhas de amarração, tornando possível a estimativa de dados para outras composições nas quais não estão disponíveis dados experimentais, foram desenvolvidas as equações de Othmer e Tobias (1942) e de Hand (1930), que são apresentadas nas Equações (3.20) e (3.21), respectivamente.

$$\ln\left(\frac{1 - w_{33}}{w_{33}}\right) = A + B \cdot \ln\left(\frac{1 - w_{12}}{w_{12}}\right) \quad (3.20)$$

$$\ln\left(\frac{1 - w_{23}}{w_{33}}\right) = A' + B' \cdot \ln\left(\frac{1 - w_{22}}{w_{12}}\right) \quad (3.21)$$

Onde:

w_{23} é a fração mássica do componente 2 na fase rica no componente 3

w_{33} é a fração mássica do componente 3 na fase rica no componente 3

w_{12} é a fração mássica do componente 1 na fase rica no componente 1

w_{22} é a fração mássica do componente 2 na fase rica no componente 1

A, A', B e B' são parâmetros ajustáveis

Os parâmetros A, A', B e B' são obtidos a partir do ajuste das retas feito conforme as Equações (3.20) e (3.21), que fornecem ainda as correlações, r^2 . Caso os pontos apresentem uma tendência linear, ou seja, r^2 próximo de 1, os dados de Equilíbrio Líquido-Líquido obtidos estão consistentes.

Estas correlações foram utilizadas por vários autores para determinar a consistência dos resultados experimentais obtidos para as linhas de amarração, entre eles Kirbaslar *et al.* (2000), Maduro e Aznar (2008), Oliveira *et al.* (2011) e Gilani *et al.* (2012).

3.4.3 Estimação de parâmetros dos modelos NRTL e UNIQUAC

Para o cálculo do Equilíbrio Líquido-Líquido e estimação dos parâmetros dos modelos termodinâmicos, foi utilizado o algoritmo apresentado por Ferrari *et al.* (2009), baseado no teste de estabilidade de fases como estratégia de estimativa inicial, através da

análise do plano tangente à superfície de Gibbs. Quando a instabilidade é verificada, o cálculo do equilíbrio é feito através da aplicação do algoritmo de flash líquido-líquido. Após o cálculo do Equilíbrio Líquido-Líquido, é feito novamente o teste de fases e se a instabilidade continuar sendo detectada, indicando um Equilíbrio Líquido-Líquido-Líquido, o grupo de parâmetros do algoritmo de otimização é penalizado através da utilização do termo de penalidade da Equação (3.22) (método da função barreira). Esta estratégia evita grupos de parâmetros inconsistentes em relação ao número de fases. O mesmo procedimento de penalidade da função objetivo é aplicado se o teste de instabilidade identificar, para uma dada linha de amarração, uma região homogênea, ou seja, com apenas uma fase. O problema de estimação de parâmetros dos modelos NRTL e UNIQUAC pode ser formulado como:

$$\min FO = \sum_{k=1}^{NP} \sum_{j=1}^{n_f} \sum_{i=1}^{n_c} \frac{(x_{ijk}^{calc} - x_{ijk}^{exp})^2}{\sigma_j^2} + Q \cdot \sum_{k=1}^{NP} t_k \quad (3.22)$$

Onde:

x_{ijk}^{calc} e x_{ijk}^{exp} são as frações molares calculada e experimental, respectivamente, do componente i na fase j para a linha de amarração k

NP é o número total de linhas de amarração

n_f é o número total de fases

n_c é o número de componentes no sistema

σ_j^2 é a variância experimental da fase

t_k é o parâmetro do termo de penalidade

Q é a constante do termo de penalidade (1×10^6).

Para a otimização da função objetivo apresentada na Equação (3.22), foi utilizado o algoritmo de Otimização por Nuvem de Partículas (*Particle Swarm Optimization - PSO*), conforme descrito por Ferrari *et al.* (2009), para o chute inicial, e o método Simplex, conforme Press *et al.* (1992), para a otimização dos valores finais dos parâmetros binários.

Para avaliar a correlação dos dados experimentais com os modelos, foi utilizado o desvio médio quadrático (ou *root mean square deviation, rmsd*) e o desvio absoluto (ou *Absolute Deviation, AD*) que são calculados através das Equações (3.23) e (3.24).

$$rmsd (\%) = 100 \cdot \sqrt{\frac{1}{NP \cdot n_f \cdot n_c} \cdot \sum_{k=1}^{NP} \sum_{j=1}^{n_f} \sum_{i=1}^{n_c} (x_{ijk}^{calc} - x_{ijk}^{exp})^2} \quad (3.23)$$

$$AD(\%) = 100 \frac{\sum_{k=1}^{NP} \sum_{j=1}^{n_f} \sum_{i=1}^{n_c} |x_{ijk}^{calc} - x_{ijk}^{exp}|}{NP \cdot n_f \cdot n_c} \quad (3.24)$$

Onde

x_{ijk}^{calc} e x_{ijk}^{exp} são as frações molares calculada e experimental, respectivamente, do componente i na fase j para a linha de amarração k

NP é o número total de linhas de amarração

n_f é o número total de fases

n_c é o número de componentes no sistema.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, primeiramente, são apresentados os resultados das análises da densidade e do índice de refração dos sistemas binários e ternários cujos efeitos de mistura devem ser estudados. Em seguida, são apresentados os volumes molares de excesso e os desvios dos índices de refração e os resultados do Equilíbrio Sólido-Líquido e do Equilíbrio Líquido-Líquido, além da modelagem termodinâmica. Em todas as seções, são realizadas as discussões pertinentes.

4.1 VOLUMES MOLARES DE EXCESSO E DESVIOS DOS ÍNDICES DE REFRAÇÃO

4.1.1 Sistema binário: Palmitato de etila (1) + Etanol (2)

Os resultados de densidade obtidos no densímetro são apresentados na Tabela 4, na qual os subscritos das densidades representam a temperatura, em °C, na qual foram efetuadas as medidas.

Utilizando estes valores das densidades, obtidos nas temperaturas de 25 °C, 40 °C e 55 °C, foram calculados os volumes molares de excesso nestas temperaturas, conforme o procedimento descrito na seção 2.2, sendo estes valores apresentados na Tabela 5. Já os resultados obtidos para as análises dos índices de refração são mostrados na Tabela 6, assim como as frações volumétricas e os desvios dos índices de refração.

Os valores da densidade, apresentados na Tabela 4, e do índice de refração, apresentados na Tabela 6, foram então plotados em função da fração mássica do palmitato de etila (w_1), conforme a Figura 14. Para a densidade, o ajuste foi feito conforme a Equação (3.1), que forneceu uma correlação (r^2) de 0,9897, enquanto para o índice de refração, o ajuste foi feito conforme a Equação (3.8) e a correlação foi de 0,9984. Ambos os ajustes foram feitos utilizando o programa Microsoft Excel e os parâmetros encontrados e os erros desses parâmetros são mostrados nas Equações (4.1) e (4.2).

$$\rho = (0,7447 \pm 0,0016) + (0,0706 \pm 0,0014) \cdot w_1 + (1,0877 \pm 0,0498) \cdot \frac{1}{T} \quad (4.1)$$

$$n = (1,3603 \pm 0,0002) + (0,0760 \pm 0,0003) \cdot w_1 \quad (4.2)$$

TABELA 4 – FRAÇÕES MÁSSICAS E DENSIDADES MEDIDAS PARA O SISTEMA BINÁRIO PALMITATO DE ÉTILA (1) + ETANOL (2)

w_1	w_2	ρ_{25} (g/cm ³)	σ (g/cm ³)	ρ_{40} (g/cm ³)	σ (g/cm ³)	ρ_{55} (g/cm ³)	σ (g/cm ³)
0,0000	1,0000	0,785776	0,000033	0,772734	0,000028	0,759286	0,000026
0,1160	0,8840	0,798075	0,001029	0,785146	0,001020	0,771796	0,001035
0,2004	0,7996	0,801189	0,000286	0,788323	0,000281	0,775049	0,000281
0,3011	0,6989	0,808509	0,000820	0,795765	0,000818	0,782645	0,000820
0,4001	0,5999	0,816492	0,000652	0,803844	0,000665	0,790831	0,000684
0,5001	0,4999	0,823112	0,000566	0,810625	0,000579	0,797817	0,000588
0,6005	0,3995	0,829301	0,001578	0,817083	0,001581	0,804602	0,001592
0,6997	0,3003	0,835901	0,002339	0,823873	0,002383	0,811644	0,002445
0,8020	0,1980	0,842985	0,000614	0,831202	0,000634	0,819272	0,000650
0,9005	0,0995	0,849307	0,000638	0,837777	0,000704	0,826157	0,000783
1,0000	0,0000	0,856073	0,000037	0,845006	0,000042	0,833980	0,000046

TABELA 5 – FRAÇÕES MOLARES E VOLUMES MOLARES DE EXCESSO DO SISTEMA BINÁRIO PALMITATO DE ÉTILA (1) + ETANOL (2)

x_1	x_2	\underline{V}_{25}^E (cm ³ /mol)	\underline{V}_{40}^E (cm ³ /mol)	\underline{V}_{55}^E (cm ³ /mol)
0,0000	1,0000	0,000000	0,000000	0,000000
0,0208	0,9792	-0,382263	-0,388838	-0,391271
0,0390	0,9610	-0,195787	-0,188572	-0,174050
0,0652	0,9348	-0,265755	-0,254060	-0,233439
0,0975	0,9025	-0,420544	-0,402185	-0,370413
0,1394	0,8606	-0,433019	-0,407067	-0,365721
0,1958	0,8042	-0,374719	-0,350318	-0,310292
0,2740	0,7260	-0,355231	-0,320607	-0,269705
0,3962	0,6038	-0,358406	-0,317092	-0,256261
0,5943	0,4057	-0,205622	-0,151067	-0,072598
1,0000	0,0000	0,000000	0,000000	0,000000

TABELA 6 – FRAÇÕES VOLUMÉTRICAS, ÍNDICES DE REFRAÇÃO E DESVIOS DOS ÍNDICES DE REFRAÇÃO DO SISTEMA BINÁRIO PALMITATO DE ETILA (1) + ETANOL (2)

ϕ_1	ϕ_2	n	σ	$\Delta\phi n$
0,0000	1,0000	1,3597	0,0003	0,0000
0,1075	0,8925	1,3712	0,0005	0,0032
0,1871	0,8129	1,3752	0,0008	0,0009
0,2834	0,7166	1,3828	0,0002	0,0010
0,3797	0,6203	1,3900	0,0000	0,0007
0,4787	0,5213	1,3983	0,0003	0,0013
0,5798	0,4202	1,4057	0,0003	0,0008
0,6814	0,3186	1,4124	0,0004	-0,0005
0,7881	0,2119	1,4202	0,0006	-0,0010
0,8925	0,1075	1,4288	0,0015	-0,0005
1,0000	0,0000	1,4377	0,0003	0,0000

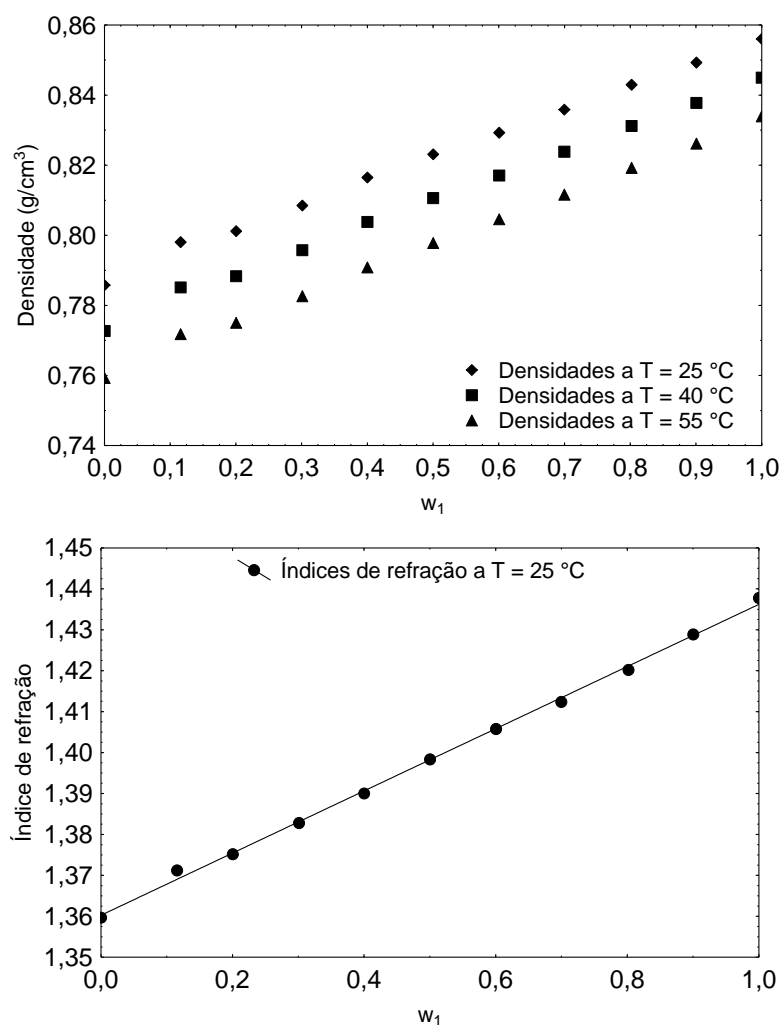


FIGURA 14 – DENSIDADES E ÍNDICES DE REFRAÇÃO DO SISTEMA BINÁRIO PALMITATO DE ETILA (1) + ETANOL (2)

Com os resultados da Tabela 5 e da Tabela 6, foram construídos os diagramas do volume molar de excesso pela fração molar do palmitato de etila (x_1) e do desvio do índice de refração em função da fração volumétrica do palmitato de etila (ϕ_1), os quais são apresentados na Figura 15.

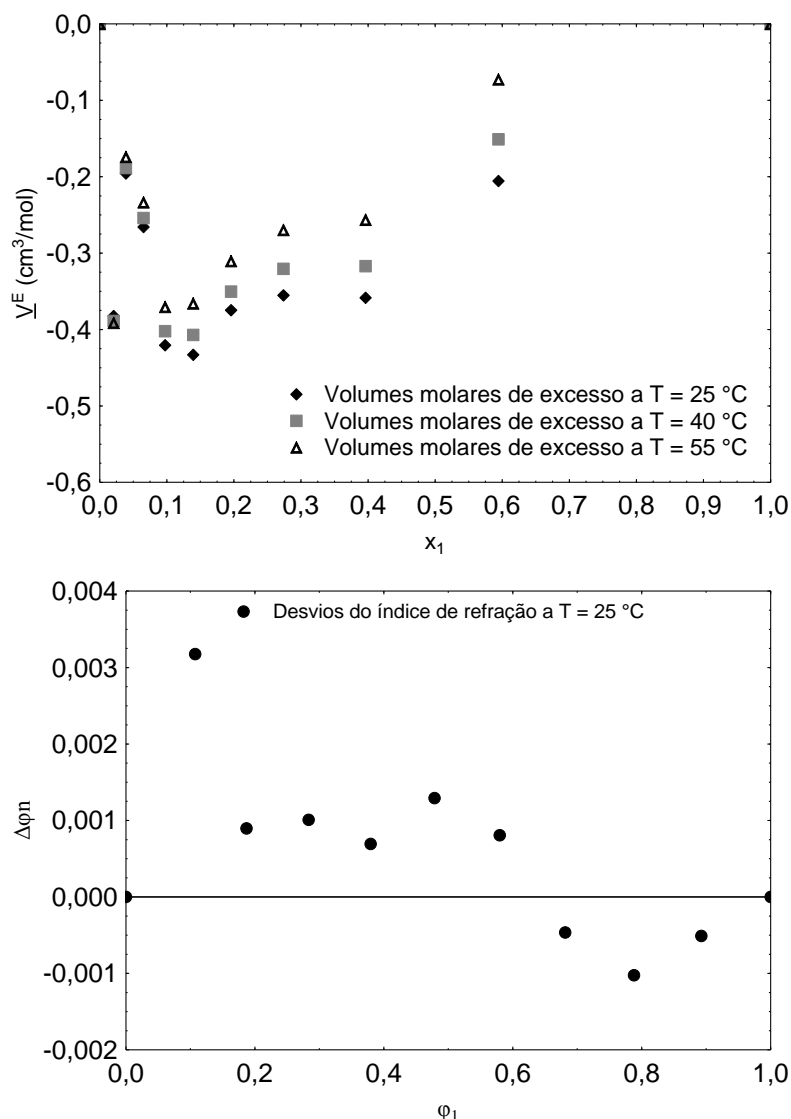


FIGURA 15 – VOLUMES MOLARES DE EXCESSO E DESVIOS DOS ÍNDICES DE REFRAÇÃO DO SISTEMA BINÁRIO PALMITATO DE ETILA (1) + ETANOL (2)

Os resultados plotados nos diagramas da Figura 15 indicam que esta mistura possui o comportamento esperado para uma mistura ideal, apesar dos valores obtidos para os volumes molares de excesso e para os desvios dos índices de refração não serem iguais a zero. Isto pode ser atribuído a erros, tanto no preparo das amostras quanto dos instrumentos de medida. Para confirmar esta hipótese, foram calculados os limites de confiança, ou seja, os limites dentro dos quais é esperado encontrar o valor verdadeiro com 95% de probabilidade. O

intervalo definido por estes limites é chamado intervalo de confiança e pode ser representado pela Equação (4.3).

$$Z = A \pm IE \quad (4.3)$$

Onde:

Z é a faixa onde o valor verdadeiro do volume molar de excesso ou do desvio do índice de refração pode ser encontrado, com 95% de probabilidade

A é o volume molar de excesso ou o desvio do índice de refração

IE é o Intervalo de Erro

Os intervalos de erro (IE) foram calculados para a temperatura de 25 °C e são apresentados na Tabela 7. Estes resultados indicam que a maioria dos valores dos volumes molares de excesso e dos desvios do índice de refração calculados a partir da Equação (4.3), com 95% de probabilidade, está na faixa de valores que inclui o valor zero, confirmando que o sistema binário palmitato de etila + etanol tem comportamento de uma mistura ideal.

TABELA 7 – INTERVALOS DE ERRO

x_1	x_2	$\frac{V_{25}^E}{(\text{cm}^3/\text{mol})}$	IE (cm^3/mol)	ϕ_1	ϕ_2	$\Delta\phi_n$	IE
0,0000	1,0000	0,00	0,00	0,0000	1,0000	0,0000	0,0000
0,0208	0,9792	-0,38	0,74	0,1075	0,8925	0,0032	0,0011
0,0390	0,9610	-0,20	0,22	0,1871	0,8129	0,0009	0,0019
0,0652	0,9348	-0,27	0,69	0,2834	0,7166	0,0010	0,0004
0,0975	0,9025	-0,42	0,61	0,3797	0,6203	0,0007	0,0000
0,1394	0,8606	-0,43	0,59	0,4787	0,5213	0,0013	0,0007
0,1958	0,8042	-0,37	1,91	0,5798	0,4202	0,0008	0,0006
0,2740	0,7260	-0,35	3,35	0,6814	0,3186	-0,0005	0,0009
0,3962	0,6038	-0,36	1,09	0,7881	0,2119	-0,0010	0,0014
0,5943	0,4057	-0,21	1,49	0,8925	0,1075	-0,0005	0,0038
1,0000	0,0000	0,00	0,00	1,0000	0,0000	0,0000	0,0000

4.1.2 Sistema binário: Glicerol (1) + Etanol (2)

Os resultados obtidos das análises de densidade das amostras preparadas deste sistema nas temperaturas de 25 °C, 40 °C e 55 °C são apresentados na Tabela 8. Com os

valores obtidos das densidades, foram calculados os volumes molares de excesso, que são apresentados na Tabela 9.

Os índices de refração obtidos a 25 °C para as mesmas amostras são mostrados na Tabela 10, assim como seus desvios padrão, as frações volumétricas e os desvios dos índices de refração.

TABELA 8 – FRAÇÕES MÁSSICAS E DENSIDADES MEDIDAS PARA O SISTEMA BINÁRIO GLICEROL (1) + ETANOL (2)

w_1	w_2	ρ_{25} (g/cm ³)	σ (g/cm ³)	ρ_{40} (g/cm ³)	σ (g/cm ³)	ρ_{55} (g/cm ³)	σ (g/cm ³)
0,0000	1,0000	0,785776	0,000033	0,772734	0,000028	0,759286	0,000026
0,0998	0,9002	0,822858	0,000382	0,809937	0,000371	0,796640	0,000371
0,1950	0,8050	0,857180	0,000278	0,844474	0,000279	0,831410	0,000288
0,3022	0,6978	0,899547	0,000158	0,887155	0,000163	0,874424	0,000185
0,4253	0,5747	0,957699	0,008784	0,945757	0,008855	0,933490	0,008918
0,5005	0,4995	0,997446	0,000533	0,985846	0,000535	0,973941	0,000533
0,5777	0,4223	1,035634	0,000000	1,024367	0,000000	1,012805	0,000000
0,6961	0,3039	1,096926	0,001826	1,086183	0,001841	1,075171	0,001838
0,7820	0,2180	1,144671	0,000231	1,134323	0,000228	1,123700	0,000242
0,8996	0,1004	1,203661	0,000727	1,193855	0,000734	1,183748	0,000742
1,0000	0,0000	1,257046	0,000098	1,247680	0,000098	1,238076	0,000103

TABELA 9 – FRAÇÕES MOLARES E VOLUMES MOLARES DE EXCESSO DO SISTEMA BINÁRIO GLICEROL (1) + ETANOL (2)

x_1	x_2	\underline{V}_{25}^E (cm ³ /mol)	\underline{V}_{40}^E (cm ³ /mol)	\underline{V}_{55}^E (cm ³ /mol)
0,0000	1,0000	0,000000	0,000000	0,000000
0,0525	0,9475	-0,472552	-0,498910	-0,530248
0,1081	0,8919	-0,663079	-0,709154	-0,763135
0,1780	0,8220	-0,911092	-0,979746	-1,059110
0,2702	0,7298	-1,494239	-1,593609	-1,706097
0,3339	0,6661	-1,922157	-2,040202	-2,173040
0,4063	0,5937	-2,033720	-2,156759	-2,294499
0,5339	0,4661	-2,040822	-2,158679	-2,290430
0,6422	0,3578	-1,958626	-2,063188	-2,178435
0,8176	0,1824	-1,056863	-1,115867	-1,178023
1,0000	0,0000	0,000000	0,000000	0,000000

TABELA 10 – FRAÇÕES VOLUMÉTRICAS, ÍNDICES DE REFRAÇÃO E DESVIOS DOS ÍNDICES DE REFRAÇÃO DO SISTEMA BINÁRIO GLICEROL (1) + ETANOL (2)

ϕ_1	ϕ_2	n	σ	$\Delta\phi n$
0,0000	1,0000	1,3597	0,0003	0,0000
0,0648	0,9352	1,3687	0,0003	0,0019
0,1315	0,8685	1,3767	0,0013	0,0026
0,2130	0,7870	1,3878	0,0006	0,0048
0,3163	0,6837	1,4018	0,0003	0,0075
0,3851	0,6149	1,4098	0,0003	0,0080
0,4610	0,5390	1,4193	0,0003	0,0092
0,5887	0,4113	1,4323	0,0012	0,0082
0,6916	0,3084	1,4433	0,0008	0,0079
0,8485	0,1515	1,4582	0,0006	0,0056
1,0000	0,0000	1,4692	0,0008	0,0000

Utilizando o mesmo procedimento descrito para o sistema anterior, foram obtidos os parâmetros e erros das equações para a densidade e para o índice de refração, que são apresentados nas Equações (4.4) e (4.5). O ajuste das equações forneceu correlações (r^2) de 0,9954 para a equação da densidade e de 0,9973 para a equação do índice de refração.

$$\rho = (0,7255 \pm 0,0067) + (0,4821 \pm 0,0060) \cdot w_1 + (0,9918 \pm 0,2062) \cdot \frac{1}{T} \quad (4.4)$$

$$n = (1,3562 \pm 0,0002) + (0,1112 \pm 0,0003) \cdot w_1 \quad (4.5)$$

Os valores de densidade da Tabela 8 e os valores dos índices de refração da Tabela 10 foram plotados em função da fração mássica do glicerol (w_1), conforme é mostrado na Figura 16.

Com os resultados da Tabela 9, foi elaborado um diagrama dos volumes molares de excesso pela fração molar do glicerol (x_1) e com os dados da Tabela 10, foi feito o diagrama dos desvios dos índices de refração em função da fração volumétrica de glicerol (ϕ_1) sendo estes diagramas apresentados na Figura 17. Este sistema foi estudado por Alkindi, Al-Wahaibi e Muggeridge (2008) a 20 °C e os resultados do trabalho mencionado não são mostrados no diagrama pois esta temperatura é diferente das temperaturas estudadas neste trabalho. Este par binário apresentou o padrão esperado para uma mistura real, portanto, os dados foram ajustados conforme a equação de Redlich-Kister, cujos parâmetros e desvio padrão são apresentados na Tabela 11.

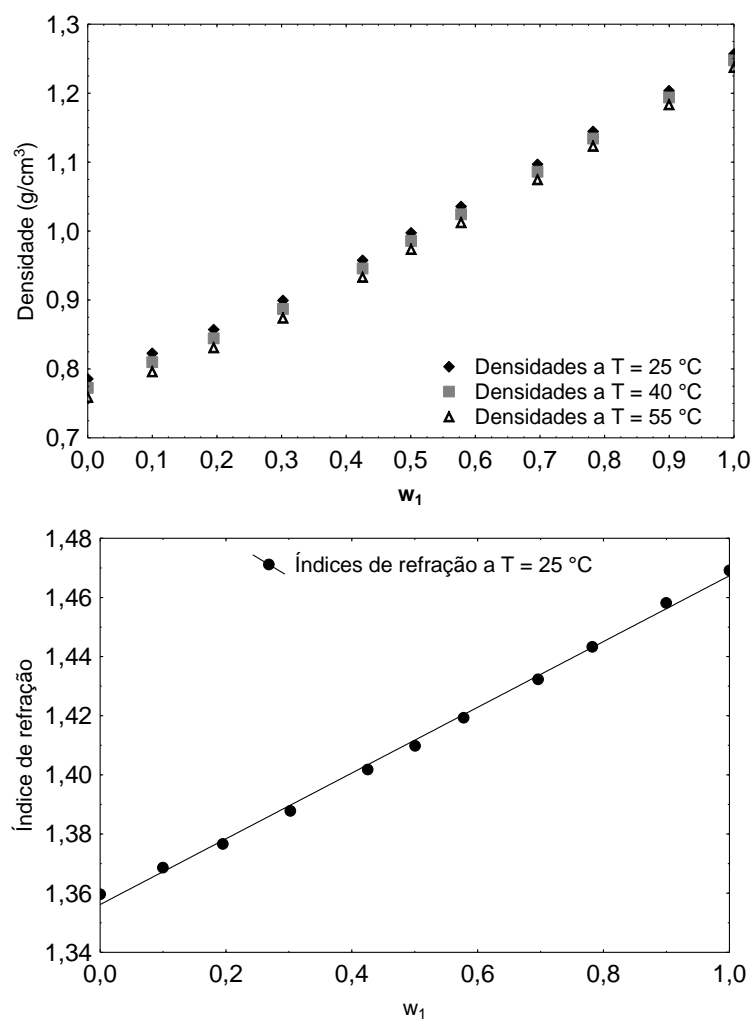


FIGURA 16 - DENSIDADES E ÍNDICES DE REFRAÇÃO DO SISTEMA BINÁRIO GLICEROL (1) + ETANOL (2)

Os desvios padrão mostrados na Tabela 11 indicam que a equação de Redlich-Kister ajusta bem os valores experimentais, o que pode ser observado também na Figura 17. Nesta mistura binária, é observada a existência de efeito de mistura, sendo que o comportamento observado para as duas propriedades é inverso: enquanto os volumes molares de excesso apresentam um desvio negativo, os desvios dos índices de refração são positivos.

Os efeitos de mistura observados para este sistema indicam uma contração da mistura binária entre glicerol e etanol, devido à formação de ligações fortes de hidrogênio entre os grupos OH do glicerol e os átomos de hidrogênio do etanol.

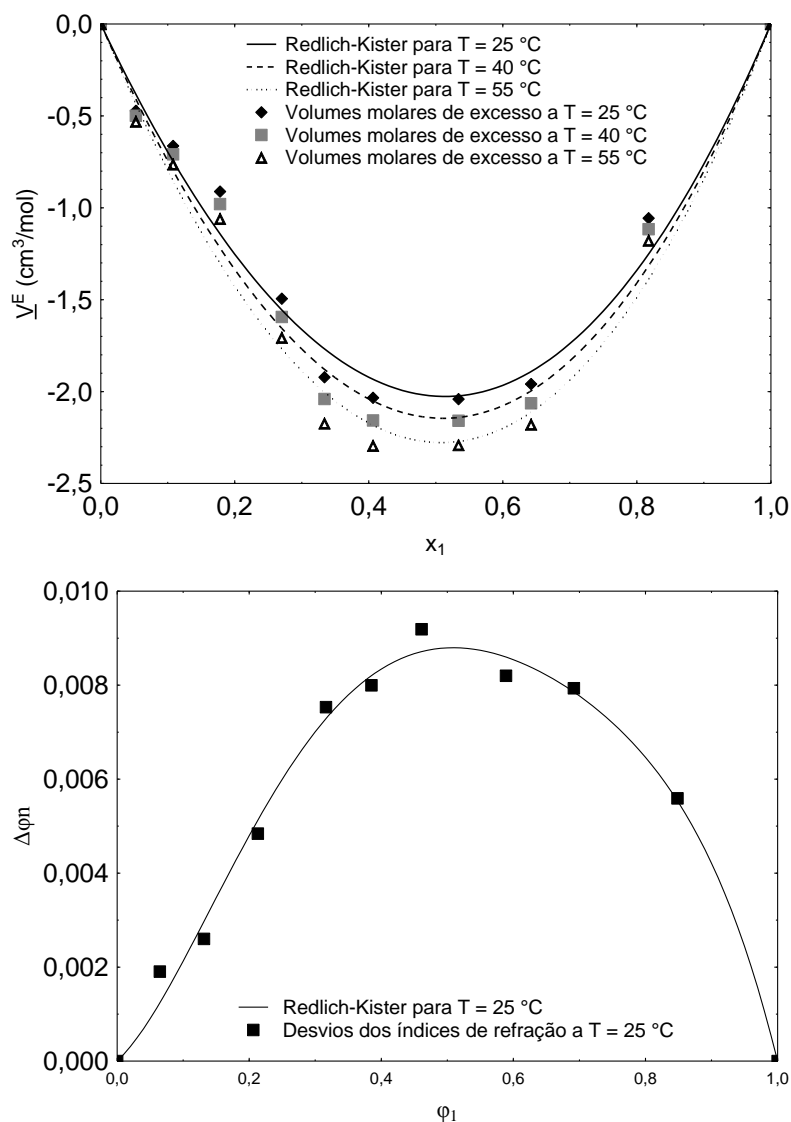


FIGURA 17 – VOLUMES MOLARES DE EXCESSO E DESVIOS DOS ÍNDICES DE REFRAÇÃO DO SISTEMA BINÁRIO GLICEROL (1) + ETANOL (2)

TABELA 11 – PARÂMETROS DE REDLICH-KISTER E DESVIOS PADRÃO PARA O SISTEMA BINÁRIO GLICEROL (1) + ETANOL (2)

Equação	A_0	A_1	σ
V_{25}^E	-8,0996	-0,4557	0,1458
V_{40}^E	-8,5764	-0,3849	0,1506
V_{55}^E	-9,1073	-0,2783	0,1559
$\Delta\phi_n$	0,0352	0,0081	0,0005

4.1.3 Sistema binário: Água (1) + Glicerol (2)

Os resultados das análises de densidade, assim como os desvios padrão destes resultados obtidos para este sistema a 25 °C, 40 °C e 55 °C são apresentados na Tabela 12.

Os volumes molares de excesso da mistura são apresentados na Tabela 13 e foram calculados a partir dos resultados obtidos com a análise da densidade e seguindo o procedimento descrito na seção 2.2.

TABELA 12 – FRAÇÕES MÁSSICAS E DENSIDADES MEDIDAS PARA O SISTEMA BINÁRIO ÁGUA (1) + GLICEROL (2)

w_1	w_2	ρ_{25} (g/cm ³)	σ (g/cm ³)	ρ_{40} (g/cm ³)	σ (g/cm ³)	ρ_{55} (g/cm ³)	σ (g/cm ³)
0,0000	1,0000	1,257046	0,000098	1,247680	0,000098	1,238076	0,000103
0,0523	0,9477	1,243653	0,000151	1,234263	0,000152	1,224569	0,000154
0,1007	0,8993	1,230372	0,001941	1,220937	0,001941	1,211239	0,001937
0,1503	0,8497	1,217885	0,000218	1,208495	0,000220	1,198802	0,000225
0,1993	0,8007	1,205086	0,000047	1,195782	0,000046	1,186122	0,000041
0,3009	0,6991	1,177796	0,000023	1,168758	0,000026	1,159261	0,000033
0,3992	0,6008	1,151935	0,001100	1,143283	0,001084	1,134059	0,001061
0,5006	0,4994	1,123878	0,000327	1,115770	0,000321	1,106926	0,000324
0,6012	0,3988	1,096658	0,000163	1,089193	0,000159	1,080830	0,000167
0,7007	0,2993	1,070698	0,000645	1,063810	0,000753	1,055997	0,000581
0,7981	0,2019	1,045798	0,000689	1,039631	0,000728	1,032240	0,000643
0,8955	0,1045	1,022082	0,000194	1,016363	0,000528	1,009571	0,000257
1,0000	0,0000	0,997182	0,000141	0,992259	0,000002	0,985838	0,000125

Os resultados das análises dos índices de refração e seus desvios padrão, além das frações volumétricas e desvios dos índices de refração, calculados conforme descrito na seção 3.2.2, são apresentados na Tabela 14.

TABELA 13 – FRAÇÕES MOLARES E VOLUMES MOLARES DE EXCESSO DO SISTEMA BINÁRIO ÁGUA (1) + GLICEROL (2)

x_1	x_2	\underline{V}_{25}^E (cm ³ /mol)	\underline{V}_{40}^E (cm ³ /mol)	\underline{V}_{55}^E (cm ³ /mol)
0,0000	1,0000	0,000000	0,000000	0,000000
0,2200	0,7800	-0,172481	-0,157477	-0,143963
0,3641	0,6359	-0,236887	-0,210231	-0,190334
0,4749	0,5251	-0,317779	-0,286028	-0,262060
0,5599	0,4401	-0,354977	-0,320376	-0,293839
0,6875	0,3125	-0,364031	-0,327248	-0,298941
0,7726	0,2274	-0,354614	-0,319899	-0,293447
0,8367	0,1633	-0,286543	-0,256656	-0,233471
0,8851	0,1149	-0,219693	-0,196432	-0,178450
0,9229	0,0771	-0,161717	-0,143357	-0,131629
0,9528	0,0472	-0,102439	-0,091789	-0,083322
0,9777	0,0223	-0,054281	-0,045915	-0,044105
1,0000	0,0000	0,000000	0,000000	0,000000

TABELA 14 – FRAÇÕES VOLUMÉTRICAS, ÍNDICES DE REFRAÇÃO E DESVIOS DOS ÍNDICES DE REFRAÇÃO DO SISTEMA BINÁRIO ÁGUA (1) + GLICEROL (2)

ϕ_1	ϕ_2	n	σ	$\Delta\phi n$
0,0000	1,0000	1,4692	0,0008	0,0000
0,0650	0,9350	1,4623	0,0012	0,0021
0,1824	0,8176	1,4487	0,0003	0,0045
0,2388	0,7612	1,4415	0,0000	0,0050
0,3517	0,6483	1,4267	0,0003	0,0056
0,6552	0,3448	1,3835	0,0000	0,0040
0,7469	0,2531	1,3702	0,0003	0,0032
0,8329	0,1671	1,3572	0,0003	0,0020
0,9152	0,0848	1,3453	0,0003	0,0013
1,0000	0,0000	1,3323	0,0003	0,0000

Os diagramas com os dados obtidos da densidade e do índice de refração em função da fração mássica de água (w_1) são apresentados na Figura 18.

O ajuste dos modelos da densidade e do índice de refração forneceram os parâmetros e erros apresentados nas Equações (4.6) e (4.7). Para a densidade, a correlação (r^2) obtida foi de 0,9992 e, para o índice de refração, a correlação foi de 0,9992.

$$\rho = (1,2266 \pm 0,0014) - (0,2586 \pm 0,0013) \cdot w_1 + (0,7255 \pm 0,0451) \cdot \frac{1}{T} \quad (4.6)$$

$$n = (1,4684 \pm 0,0001) - (0,1387 \pm 0,0003) \cdot w_1 \quad (4.7)$$

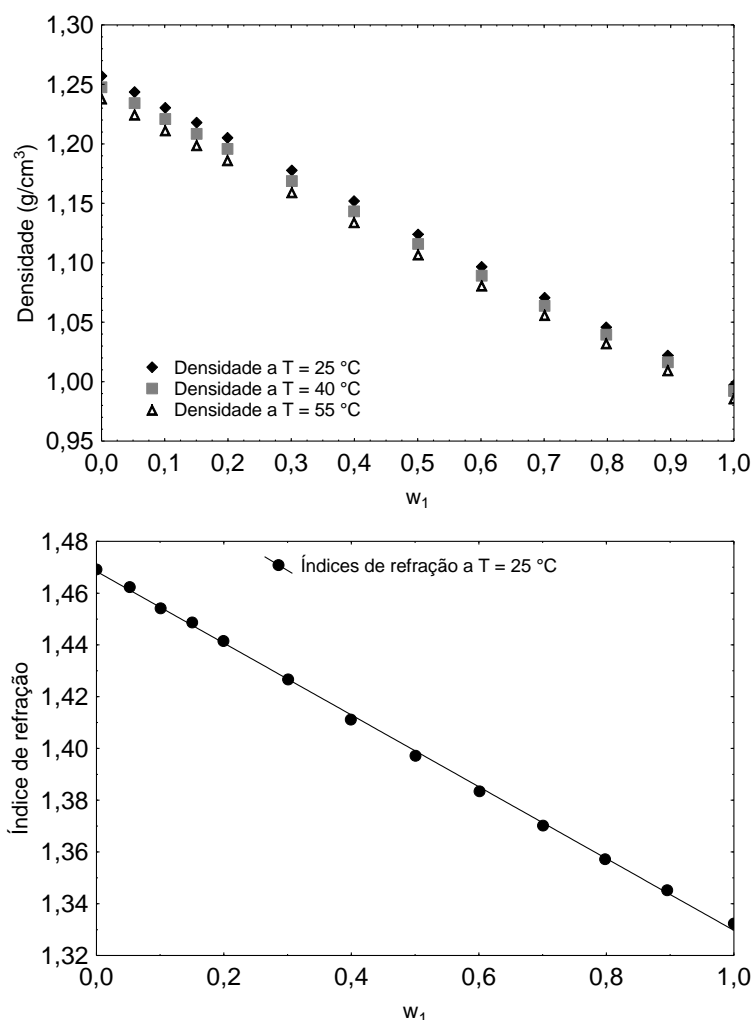


FIGURA 18 - DENSIDADES E ÍNDICES DE REFRAÇÃO DO SISTEMA BINÁRIO ÁGUA (1) + GLICEROL (2)

Com os resultados da Tabela 14, foram elaborados os diagramas do volume molar de excesso pela fração molar da água (x_1) e do desvio dos índices de refração em função da fração volumétrica da água (ϕ_1), conforme apresentados na Figura 19, assim como a modelagem de Redlich-Kister. Os parâmetros de Redlich-Kister e os desvios padrão são apresentados na Tabela 15 e os baixos valores dos desvios padrão indicam que os valores experimentais foram bem correlacionados pela equação de Redlich-Kister.

No diagrama dos volumes molares de excesso apresentado na Figura 19, também são mostrados os valores obtidos por Cristancho *et al.* (2011) para a mesma mistura binária a

25 °C, que demonstram uma boa concordância destes valores com os valores obtidos neste trabalho na faixa de fração molar de água compreendida entre aproximadamente 0,5 e 1.

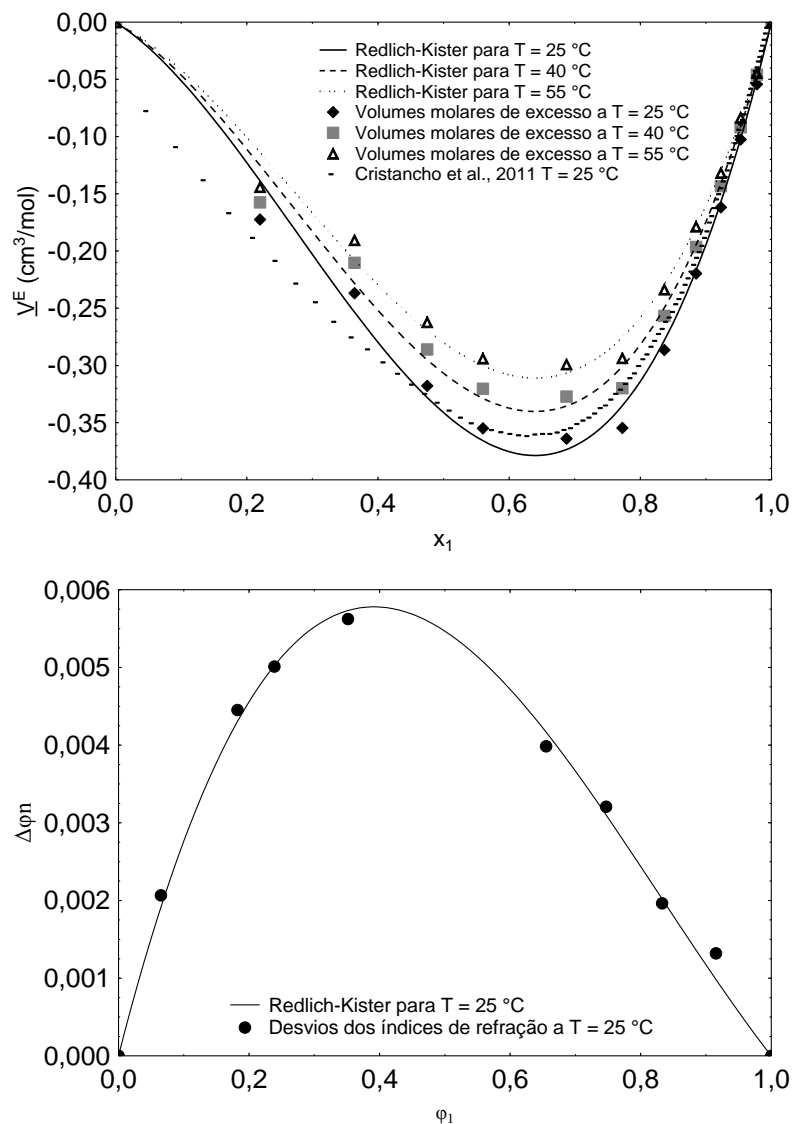


FIGURA 19 – VOLUMES MOLARES DE EXCESSO E DESVIOS DOS ÍNDICES DE REFRAÇÃO DO SISTEMA BINÁRIO ÁGUA (1) + GLICEROL (2)

TABELA 15 - PARÂMETROS DE REDLICH-KISTER E DESVIO PADRÃO PARA O SISTEMA BINÁRIO ÁGUA (1) + GLICEROL (2)

Equação	A_0	A_1	σ
\underline{V}_{25}^E	-1,3650	-0,9956	0,0157
\underline{V}_{40}^E	-1,2275	-0,8902	0,0149
\underline{V}_{55}^E	-1,1215	-0,8149	0,0157
$\Delta\phi n$	0,0219	-0,0110	0,0002

Com relação às interações moleculares, os valores negativos obtidos para os volumes molares de excesso indicam uma contração da mistura binária envolvendo água e glicerol devido à formação de ligações de hidrogênio entre os grupos OH do glicerol e da água. O fato do volume molar de excesso tornar-se menos negativo com o aumento da temperatura indica expansão do volume e consequente o decréscimo das interações entre as moléculas de glicerol e água com o aumento da temperatura.

4.1.4 Sistema binário: Etanol (1) + Água (2)

Para a mistura binária formada por etanol (1) e água (2), as composições das amostras sintetizadas e os resultados das análises do índice de refração e da densidade na temperatura de 50 °C, assim como os desvios padrão, são mostrados na Tabela 16.

TABELA 16 – FRAÇÕES MÁSSICAS, DENSIDADES E ÍNDICES DE REFRAÇÃO DAS AMOSTRAS DO SISTEMA BINÁRIO ETANOL (1) + ÁGUA (2)

w ₁	w ₂	ρ (g/cm ³)	σ (g/cm ³)	n	σ
1,0000	0,0000	0,763445	0,000015	1,3508	0,0003
0,9472	0,0528	0,777252	0,000024	1,3520	0,0000
0,9085	0,0915	0,789019	0,000011	1,3538	0,0003
0,8552	0,1448	0,803179	0,000066	1,3547	0,0006
0,7890	0,2110	0,819495	0,000010	1,3545	0,0005
0,7163	0,2837	0,837754	0,000014	1,3552	0,0003
0,6290	0,3710	0,858546	0,000037	1,3547	0,0008
0,5134	0,4866	0,885762	0,000040	1,3528	0,0003
0,3811	0,6189	0,916211	0,000059	1,3492	0,0003
0,2331	0,7669	0,946306	0,000083	1,3430	0,0000
0,0000	1,0000	0,987912	0,000093	1,3300	0,0000

As densidades e os índices de refração foram, então, plotados em um gráfico em função das frações mássicas de água, conforme mostrado nos diagramas da Figura 20.

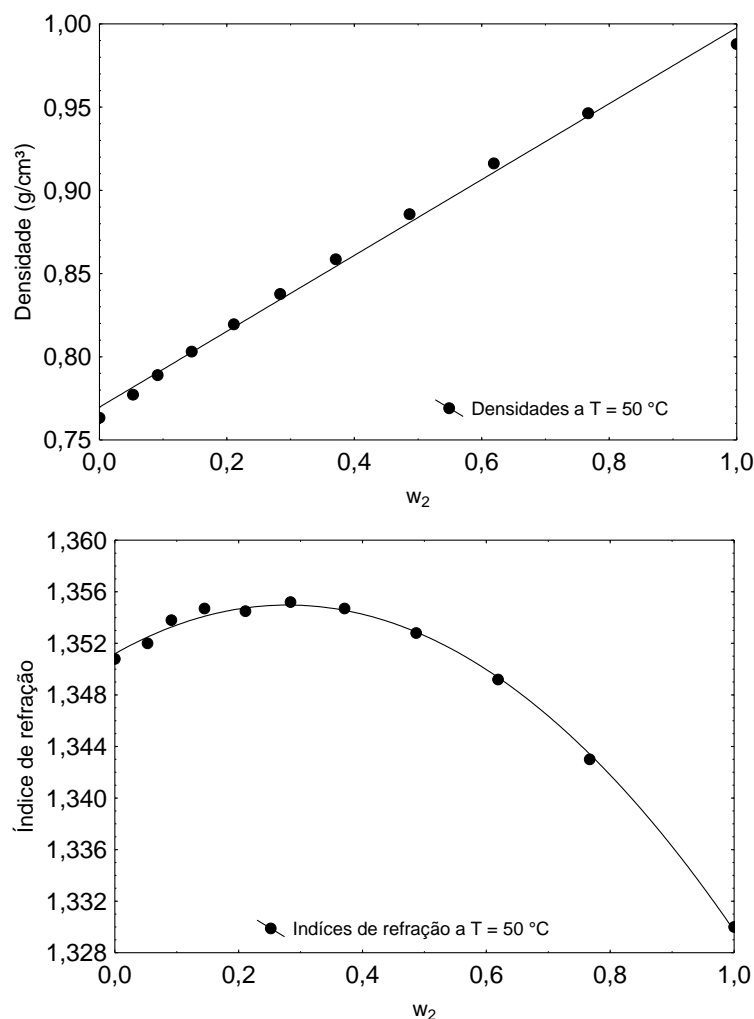


FIGURA 20 – DENSIDADES E ÍNDICES DE REFRAÇÃO DO SISTEMA BINÁRIO ETANOL (1) + ÁGUA (2)

O ajuste forneceu correlações (r^2) de 0,9954 para a equação da densidade e de 0,9974 para a equação do índice de refração. Os parâmetros e erros dos parâmetros são apresentados nas Equações (4.8) e (4.9).

$$\rho = (0,7697 \pm 0,0025) + (0,2280 \pm 0,0052) \cdot w_2 \quad (4.8)$$

$$n = (1,3512 \pm 0,0003) + (0,0271 \pm 0,0014) \cdot w_2 - (0,0486 \pm 0,0014) \cdot w_2^2 \quad (4.9)$$

Utilizando a Equação (3.6), foram calculados os volumes molares de excesso das amostras e com a Equação (3.9) foram obtidos os desvios dos índices de refração, sendo os resultados apresentados na Tabela 17.

Com os resultados da Tabela 17 foram obtidos os diagramas dos volumes molares de excesso em função das frações molares do etanol (x_1) e dos desvios dos índices de refração em função das frações volumétricas de etanol (ϕ_1), conforme a Figura 21, que ainda apresenta

o resultado do modelo de Redlich-Kister, cujos parâmetros e desvios padrão são apresentados na Tabela 18.

TABELA 17 – FRAÇÕES MOLARES, VOLUMES MOLARES DE EXCESSO, FRAÇÕES VOLUMÉTRICAS E DESVIOS DOS ÍNDICES DE REFRAÇÃO DO SISTEMA BINÁRIO ETANOL (1) + ÁGUA (2)

x_1	x_2	\underline{V}^E cm ³ /mol)	ϕ_1	ϕ_2	$\Delta\phi_n$
1,0000	0,0000	0,000000	1,0000	0,0000	0,0000
0,8752	0,1248	-0,321274	0,9587	0,0413	0,0020
0,7952	0,2048	-0,613599	0,9278	0,0722	0,0045
0,6978	0,3022	-0,815687	0,8843	0,1157	0,0062
0,5939	0,4061	-0,928990	0,8287	0,1713	0,0072
0,4969	0,5031	-1,015042	0,7657	0,2343	0,0092
0,3986	0,6014	-1,012089	0,6869	0,3131	0,0104
0,2921	0,7079	-0,945128	0,5772	0,4228	0,0108
0,1941	0,8059	-0,802670	0,4435	0,5565	0,0099
0,1062	0,8938	-0,521916	0,2822	0,7178	0,0071
0,0000	1,0000	0,000000	0,0000	1,0000	0,0000

Na Figura 21 também é possível observar a diferença entre os valores dos volumes molares de excesso obtidos neste trabalho e aqueles obtidos por Kabir, Motin e Huque (2004) na temperatura de 50 °C. Esta diferença é ocasionada pela diferença de pureza do etanol utilizado nos dois trabalhos, o que é evidenciado pelos valores de densidade do etanol puro medidos nos dois trabalhos. No presente trabalho, a densidade do etanol puro medida a 50 °C é de 0,763445 g/cm³, enquanto a densidade do etanol utilizado no trabalho de Kabir, Motin e Huque (2004) é de 0,771336 g/cm³.

Além disso, a Figura 21 mostra que este sistema apresenta efeito de mistura e que o comportamento observado para os volumes molares de excesso e para os desvios dos índices de refração são novamente opostos. O comportamento destas propriedades indica a formação de ligações de hidrogênio, devido ao fato de que o grupo OH da água tende a promover ligações fortes de hidrogênio com os átomos de hidrogênio de álcoois, como o etanol.

Os índices de refração deste sistema foram reportados por El-Dossoki (2007) a 25 °C, 30 °C e 35 °C. Como, no presente trabalho, os índices de refração foram obtidos a 50 °C, não foram feitas comparações dos resultados obtidos nestes dois trabalhos.

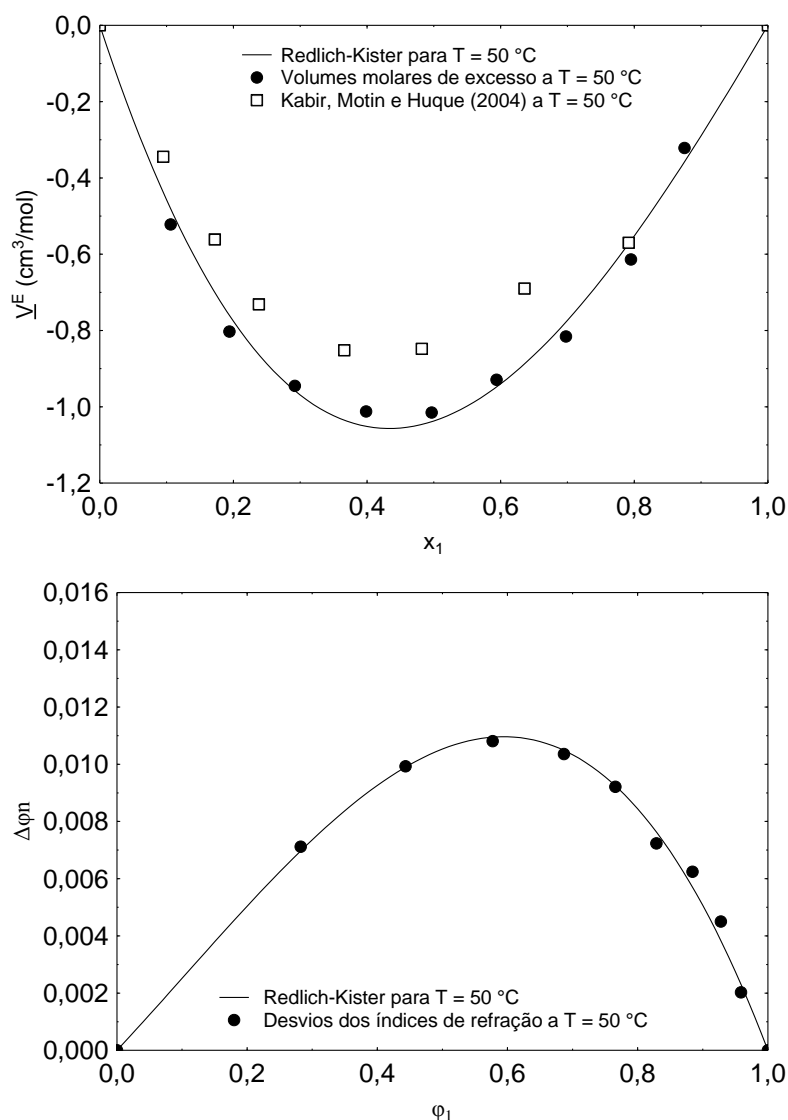


FIGURA 21 – VOLUMES MOLARES DE EXCESSO E DESVIOS DOS ÍNDICES DE REFRAÇÃO DO SISTEMA BINÁRIO ETANOL (1) + ÁGUA (2)

Com relação aos desvios padrão apresentados na Tabela 18, os baixos valores indicam que os resultados experimentais e os ajustados pelo modelo de Redlich-Kister apresentam uma boa concordância.

TABELA 18 – PARÂMETROS DE REDLICH-KISTER E DESVIOS PADRÃO PARA O SISTEMA BINÁRIO ETANOL (1) + ÁGUA (2)

Equação	A_0	A_1	σ
\underline{V}^E	-4,1490	1,1637	0,0403
$\Delta\phi n$	0,0421	0,0177	0,0004

4.1.5 Sistema binário: Metanol (1) + Água (2)

As frações mássicas das amostras preparadas, suas densidades e índices de refração, além dos desvios padrão para estas medidas, são apresentados na Tabela 19.

TABELA 19 - FRAÇÕES MÁSSICAS, DENSIDADES E ÍNDICES DE REFRAÇÃO DAS AMOSTRAS DO SISTEMA BINÁRIO METANOL (1) + ÁGUA (2)

w_1	w_2	ρ (g/cm ³)	σ (g/cm ³)	n	σ
1,0000	0,0000	0,764329	0,000068	1,3182	0,0003
0,9026	0,0974	0,791803	0,000051	1,3247	0,0006
0,8713	0,1287	0,800826	0,000017	1,3260	0,0009
0,8049	0,1951	0,818981	0,000087	1,3288	0,0008
0,7184	0,2816	0,841496	0,000018	1,3313	0,0003
0,6347	0,3653	0,862099	0,000069	1,3338	0,0003
0,5412	0,4588	0,883823	0,000069	1,3350	0,0009
0,4293	0,5707	0,908243	0,000138	1,3357	0,0003
0,3133	0,6867	0,931185	0,000074	1,3348	0,0003
0,1635	0,8365	0,958549	0,000034	1,3348	0,0003
0,0000	1,0000	0,987912	0,000093	1,3300	0,0000

Com os resultados da Tabela 19, foram feitos diagramas da densidade e do índice de refração em função da fração mássica de água, conforme a Figura 22.

O ajuste da equação da reta para os dados da densidade, conforme a Equação (3.2), fornece uma correlação (r^2) de 0,9927. Já o ajuste dos dados obtidos para os índices de refração foi feito utilizando a forma quadrática da Equação (3.8), fornecendo uma correlação (r^2) de 0,9861. Os parâmetros e erros dos parâmetros destes ajustes são apresentados nas Equações (4.10) e (4.11).

$$\rho = (0,7741 \pm 0,0033) + (0,2238 \pm 0,0064) \cdot w_2 \quad (4.10)$$

$$n = (1,3193 \pm 0,0003) + (0,0547 \pm 0,0014) \cdot w_2 - (0,0441 \pm 0,0014) \cdot w_2^2 \quad (4.11)$$

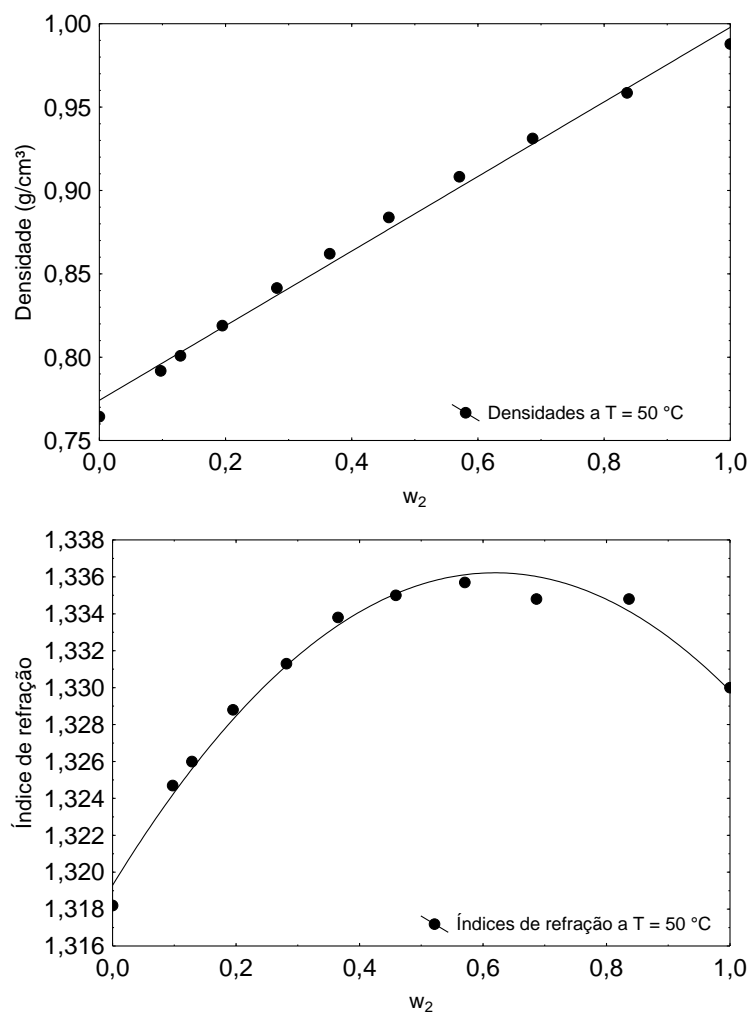


FIGURA 22 – DENSIDADES E ÍNDICES DE REFRAÇÃO DO SISTEMA BINÁRIO METANOL (1) + ÁGUA (2)

Com os dados da Tabela 19 foram calculados os volumes molares de excesso, através da Equação (3.6), e os desvios dos índices de refração, através da Equação (3.9), sendo os resultados apresentados na Tabela 20.

Os volumes molares de excesso foram, então, plotados em função da fração molar do metanol (x_1) e os desvios dos índices de refração foram plotados em função das frações volumétricas do metanol (ϕ_1), juntamente com a modelagem de Redlich-Kister e com os resultados dos volumes molares de excesso do trabalho de Kabir, Motin e Huque (2004), conforme mostrado na Figura 23.

Os parâmetros e o desvio padrão do modelo de Redlich-Kister são mostrados na Tabela 21 e os desvios padrão apresentados indicam a boa concordância entre os valores experimentais e os valores ajustados pelo modelo de Redlich-Kister.

TABELA 20 – FRAÇÕES MOLARES, VOLUMES MOLARES DE EXCESSO, FRAÇÕES VOLUMÉTRICAS E DESVIOS DOS ÍNDICES DE REFRAÇÃO DO SISTEMA BINÁRIO METANOL (1) + ÁGUA (2)

x_1	x_2	\underline{V}^E (cm ³ /mol)	ϕ_1	ϕ_2	$\Delta\phi_n$
1,0000	0,0000	0,000000	1,0000	0,0000	0,0000
0,8390	0,1610	-0,493265	0,9230	0,0770	0,0056
0,7919	0,2081	-0,626706	0,8974	0,1026	0,0066
0,6987	0,3013	-0,821410	0,8421	0,1579	0,0088
0,5892	0,4108	-0,961598	0,7673	0,2327	0,0104
0,4941	0,5059	-1,003031	0,6919	0,3081	0,0120
0,3988	0,6012	-0,968798	0,6039	0,3961	0,0121
0,2972	0,7028	-0,850223	0,4930	0,5070	0,0115
0,2042	0,7958	-0,649670	0,3710	0,6290	0,0092
0,0990	0,9010	-0,337574	0,2017	0,7983	0,0072
0,0000	1,0000	0,000000	0,0000	1,0000	0,0000

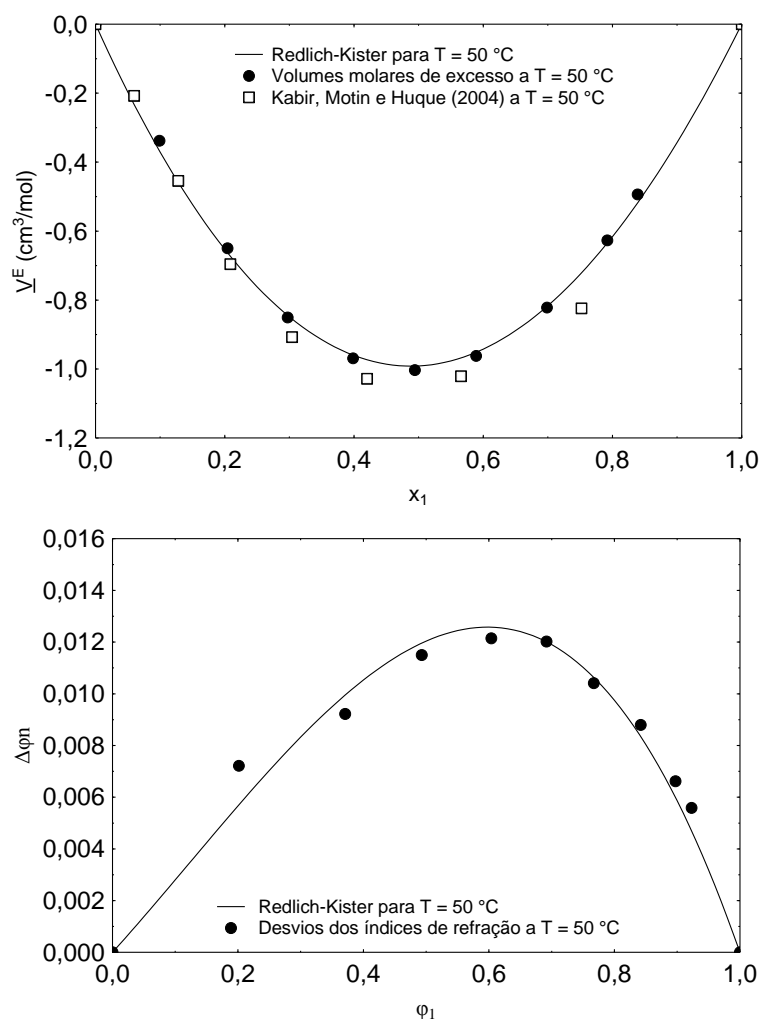


FIGURA 23 – VOLUMES MOLARES DE EXCESSO E DESVIOS DOS ÍNDICES DE REFRAÇÃO DO SISTEMA BINÁRIO METANOL (1) + ÁGUA (2)

TABELA 21 - PARÂMETROS DE REDLICH-KISTER E DESVIOS PADRÃO PARA O SISTEMA BINÁRIO METANOL (1) + ÁGUA (2)

Equação	A_0	A_1	σ
\underline{V}^E	-3,9643	0,1906	0,0173
$\Delta\varphi n$	0,0482	0,0213	0,0008

A Figura 23 demonstra a boa concordância entre os volumes molares de excesso obtidos neste trabalho e aqueles do trabalho de Kabir, Motin e Huque (2004) na mesma temperatura. O metanol utilizado nos dois trabalhos possuem densidades parecidas a 50 °C: 0,764329 g/cm³ do metanol utilizado neste trabalho e 0,763559 g/cm³ do metanol utilizado no trabalho de Kabir, Motin e Huque (2004). Além disso, os efeitos de mistura observados para este sistema novamente revelam que o desvio dos índices de refração e o volume molar de excesso possuem comportamentos opostos. Os desvios da idealidade observados para este sistema são similares aos observados para o sistema anterior, que também envolve a água e um álcool, indicando a formação de ligações de hidrogênio entre as moléculas das espécies presentes na mistura.

Este sistema também foi estudado por El-Dossoki (2007), que reportou os índices de refração desta mistura binária a 25 °C, temperatura diferente da utilizada neste trabalho, de 50 °C, motivo pelo qual não foram feitas comparações entre os resultados dos desvios dos índices de refração.

4.1.6 Sistema binário: Etanol (1) + Metanol (2)

As análises da densidade e do índice de refração das amostras preparadas para a mistura binária etanol (1) e metanol (2) também foram feitas a 50 °C. Na Tabela 22, são apresentados estes valores, além das frações mássicas destas amostras e dos desvios padrão para as análises feitas.

Os valores das densidades e dos índices de refração mostrados na Tabela 22 foram então plotados em diagramas em função das frações mássicas do metanol (w_2), conforme apresentado na Figura 24.

TABELA 22 - FRAÇÕES MÁSSICAS, DENSIDADES E ÍNDICES DE REFRAÇÃO DAS AMOSTRAS DO SISTEMA BINÁRIO ETANOL (1) + METANOL (2)

w_1	w_2	ρ (g/cm ³)	σ (g/cm ³)	n	σ
1,0000	0,0000	0,763445	0,000015	1,3508	0,0003
0,9277	0,0723	0,763569	0,000021	1,3487	0,0006
0,8481	0,1519	0,763890	0,000005	1,3458	0,0003
0,7607	0,2393	0,763537	0,000011	1,3432	0,0003
0,6861	0,3139	0,763569	0,000003	1,3410	0,0005
0,5840	0,4160	0,763220	0,000013	1,3375	0,0005
0,4921	0,5079	0,763186	0,000015	1,3342	0,0008
0,3800	0,6200	0,763200	0,000001	1,3312	0,0003
0,2635	0,7365	0,763446	0,000009	1,3272	0,0006
0,1436	0,8564	0,763337	0,000013	1,3240	0,0005
0,0000	1,0000	0,764329	0,000068	1,3182	0,0003

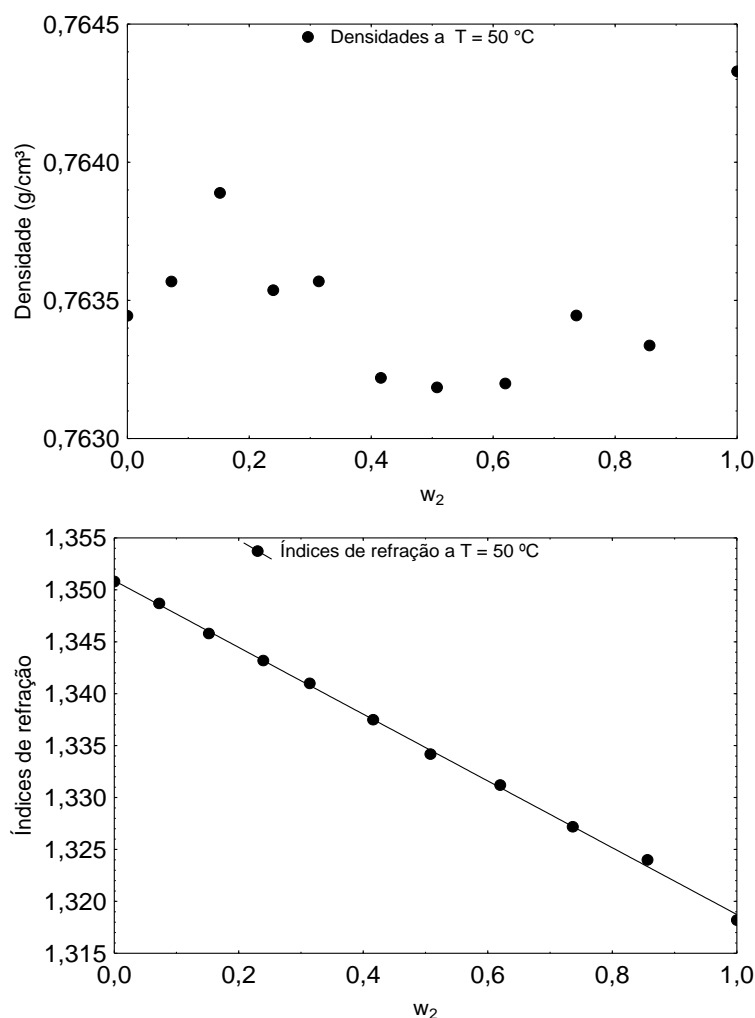


FIGURA 24 – DENSIDADES E ÍNDICES DE REFRAÇÃO DO SISTEMA BINÁRIO ETANOL (1) + METANOL (2)

Os valores de densidade não puderam ser ajustados por uma reta, haja em vista a pequena diferença entre as densidades do etanol (0,763445 g/cm³ a 50 °C) e do metanol (0,764329 g/cm³ a 50 °C). Assim, provavelmente o erro de preparo das amostras influenciou o resultado das densidades, propiciando esse comportamento aleatório observado. Já os índices de refração do metanol e do etanol puros não são tão próximos, de forma que os erros de preparo das amostras não influenciaram os valores medidos. O ajuste destes dados foi, então, feito conforme a forma linear da Equação (3.8), com os parâmetros e erros apresentados na Equação (4.12), cuja correlação (r^2) é de 0,9991.

$$n = (1,3509 \pm 0,0002) - (0,0321 \pm 0,0003) \cdot w_2 \quad (4.12)$$

Com os resultados mostrados anteriormente, foram calculados os volumes molares de excesso e os desvios dos índices de refração, através das Equações (3.6) e (3.9), sendo os resultados obtidos apresentados na Tabela 23.

TABELA 23 – FRAÇÕES MOLARES, VOLUMES MOLARES DE EXCESSO, FRAÇÕES VOLUMÉTRICAS E DESVIOS DOS ÍNDICES DE REFRAÇÃO DO SISTEMA BINÁRIO ETANOL (1) + METANOL (2)

x_1	x_2	\underline{V}^E (cm ³ /mol)	ϕ_1	ϕ_2	$\Delta\phi_n$
1,0000	0,0000	0,000000	1,0000	0,0000	0,0000
0,8993	0,1007	-0,004606	0,9278	0,0722	0,0002
0,7952	0,2048	-0,023013	0,8482	0,1518	0,0000
0,6886	0,3114	0,008507	0,7609	0,2391	0,0001
0,6032	0,3968	0,010623	0,6863	0,3137	0,0004
0,4941	0,5059	0,039621	0,5843	0,4157	0,0002
0,4026	0,5974	0,045769	0,4924	0,5076	-0,0001
0,2988	0,7012	0,049290	0,3802	0,6198	0,0006
0,1993	0,8007	0,038832	0,2637	0,7363	0,0004
0,1044	0,8956	0,049677	0,1437	0,8563	0,0011
0,0000	1,0000	0,000000	0,0000	1,0000	0,0000

Em seguida, foram elaborados os diagramas dos volumes molares de excesso em função das frações molares do etanol (x_1) e os desvios dos índices de refração em função das frações volumétricas de etanol (ϕ_1), conforme apresentado na Figura 25.

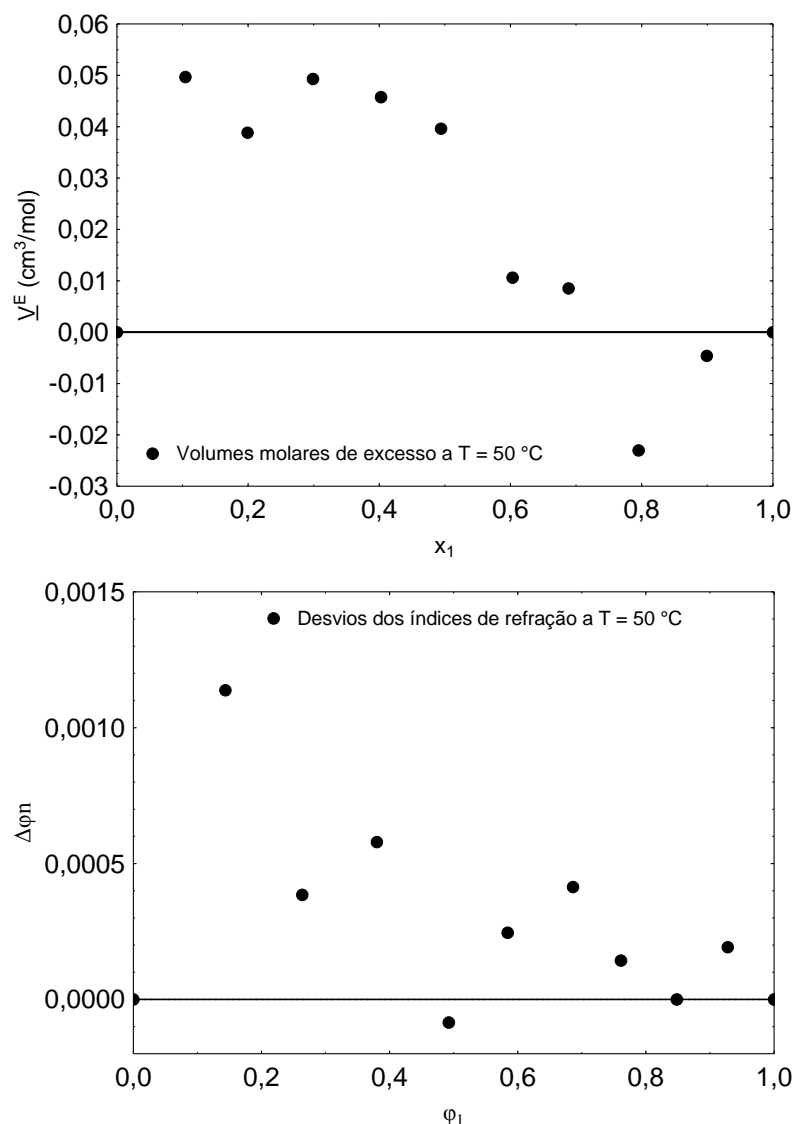


FIGURA 25 – VOLUMES MOLARES DE EXCESSO E DESVIOS DOS ÍNDICES DE REFRAÇÃO DO SISTEMA BINÁRIO ETANOL (1) + METANOL (2)

Nestes diagramas, é observado o comportamento de mistura ideal e, portanto, não foi possível a utilização do modelo de Redlich-Kister para ajustar os dados experimentais. Este comportamento já era esperado devido ao fato de que o metanol e o etanol são do mesmo grupo funcional e possuem o número de átomos de carbono parecido. Os valores dos volumes de excesso e dos desvios dos índices de refração que foram observados são atribuídos a erros no preparo das amostras e a erros dos equipamentos utilizados para realizar as análises.

Este sistema foi estudado por Albuquerque, Ventura e Gonçalves (1996) a 25 °C, que também apresentaram valores para a densidade e para o índice de refração e concluíram que esta mistura possui comportamento próximo do comportamento de uma mistura ideal. Por esta temperatura ser diferente da temperatura estudada neste trabalho, os resultados do

trabalho de Albuquerque, Ventura e Gonçalves (1996) não são mostrados nos diagramas da Figura 25.

4.1.7 Sistema binário: Etanol (1) + 1-Hexanol (2)

Foram preparadas as amostras deste sistema binário com as frações mássicas que são apresentadas na Tabela 24, assim como os resultados das análises da densidade e do índice de refração, feitas a 50 °C, e dos respectivos desvios padrão.

TABELA 24 - FRAÇÕES MÁSSICAS, DENSIDADES E ÍNDICES DE REFRAÇÃO DAS AMOSTRAS DO SISTEMA BINÁRIO ETANOL (1) + 1-HEXANOL (2)

w ₁	w ₂	ρ (g/cm ³)	σ (g/cm ³)	n	σ
1,0000	0,0000	0,763445	0,000015	1,3508	0,0003
0,8020	0,1980	0,769696	0,000021	1,3618	0,0003
0,6426	0,3574	0,774916	0,000057	1,3702	0,0003
0,5099	0,4901	0,779266	0,000025	1,3788	0,0010
0,4035	0,5965	0,782924	0,000026	1,3842	0,0003
0,3074	0,6926	0,786274	0,000025	1,3900	0,0005
0,2315	0,7685	0,789125	0,000034	1,3947	0,0006
0,1726	0,8274	0,791227	0,000017	1,3973	0,0003
0,1046	0,8954	0,793560	0,000014	1,4015	0,0000
0,0533	0,9467	0,795263	0,000009	1,4045	0,0000
0,0000	1,0000	0,797208	0,000006	1,4070	0,0000

As densidades e os índices de refração foram, então, plotados em função das frações mássicas de 1-hexanol, conforme a Figura 26.

O ajuste dos valores obtidos da densidade e do índice de refração fornece as Equações (4.13) e (4.14), nas quais são apresentados os valores dos parâmetros, assim como os respectivos erros. A correlação (r²) do ajuste da reta que passa pelos valores da densidade é de 0,9994, enquanto a correlação para o ajuste da reta que passa pelos resultados do índice de refração é de 0,9996.

$$\rho = (0,7630 \pm 0,0002) + (0,0340 \pm 0,0003) \cdot w_2 \quad (4.13)$$

$$n = (1,3506 \pm 0,0002) + (0,0567 \pm 0,0003) \cdot w_2 \quad (4.14)$$

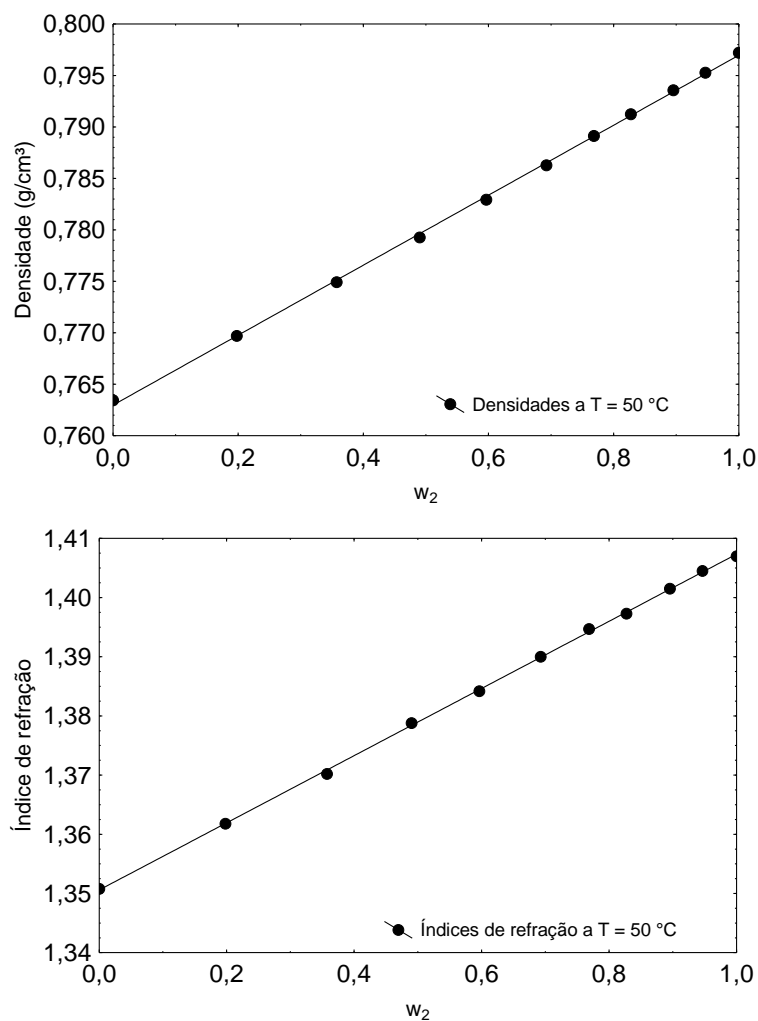


FIGURA 26 – DENSIDADES E ÍNDICES DE REFRAÇÃO DO SISTEMA BINÁRIO ETANOL (1) + 1-HEXANOL (2)

Com os resultados da Tabela 24 e com as Equações (3.6) e (3.9), foram obtidos os volumes molares de excesso e os desvios dos índices de refração destas amostras, que são apresentados na Tabela 25. A partir destes valores, foram obtidos os diagramas dos volumes molares de excesso em função das frações molares do etanol (x_1) e dos desvios dos índices de refração em função das frações volumétricas do etanol (ϕ_1), que são apresentados na Figura 27.

TABELA 25 - FRAÇÕES MOLARES, VOLUMES MOLARES DE EXCESSO, FRAÇÕES VOLUMÉTRICAS E DESVIOS DOS ÍNDICES DE REFRAÇÃO DO SISTEMA BINÁRIO ETANOL (1) + 1-HEXANOL (2)

x_1	x_2	\underline{V}^E (cm ³ /mol)	ϕ_1	ϕ_2	$\Delta\phi_n$
1,0000	0,0000	0,000000	1,0000	0,0000	0,0000
0,8999	0,1001	0,017714	0,8088	0,1912	0,0003
0,7995	0,2005	0,024984	0,6525	0,3475	-0,0002
0,6977	0,3023	0,037487	0,5207	0,4793	0,0011
0,6001	0,3999	0,034321	0,4140	0,5860	0,0004
0,4960	0,5040	0,029178	0,3167	0,6833	0,0008
0,4005	0,5995	0,000576	0,2393	0,7607	0,0011
0,3163	0,6837	-0,007752	0,1788	0,8212	0,0004
0,2058	0,7942	-0,003228	0,1087	0,8913	0,0006
0,1110	0,8890	0,010655	0,0555	0,9445	0,0006
0,0000	1,0000	0,000000	0,0000	1,0000	0,0000

Os diagramas da Figura 27 sugerem que este sistema apresenta o comportamento de uma mistura ideal, devido à aleatoriedade dos resultados que foram obtidos. Este comportamento pode ser explicado pelo fato de que o sistema é composto por dois componentes do mesmo grupo funcional (dois álcoois), com cadeias de tamanho parecido. Este sistema também foi estudado por Aucejo, Burguet e Muñoz (1996), que reportaram medidas da densidade e do índice de refração a 25 °C. Como a temperatura é diferente da temperatura estudada neste trabalho, optou-se por não mostrar os resultados do trabalho de Aucejo, Burguet e Muñoz (1996) na Figura 27.

Devido ao comportamento próximo do comportamento de um mistura ideal apresentado por este sistema, não foi feito o ajuste do modelo de Redlich-Kister.

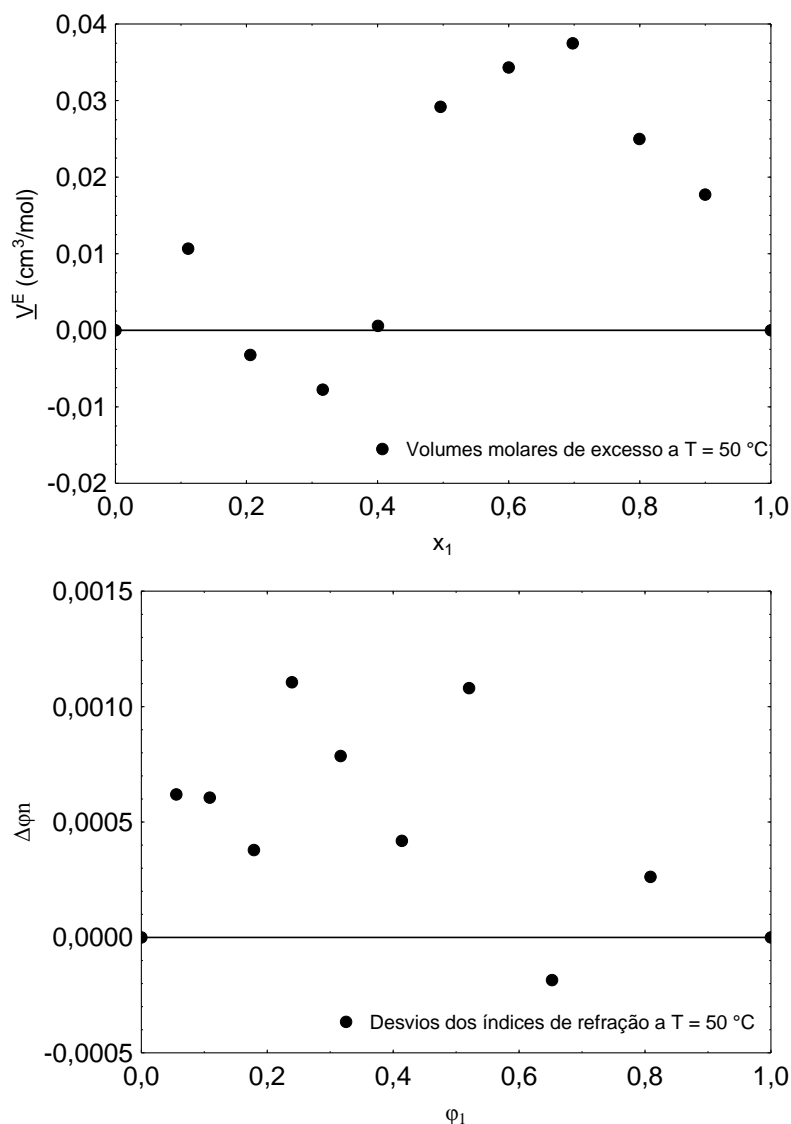


FIGURA 27 – VOLUMES MOLARES DE EXCESSO E DESVIOS DOS ÍNDICES DE REFRAÇÃO DO SISTEMA BINÁRIO ETANOL (1) + 1-HEXANOL (2)

4.1.8 Sistema binário: Metanol (1) + 1-Hexanol (2)

As amostras preparadas deste sistema, assim como as respectivas análises da densidade e do índice de refração e os desvios padrão de cada análise feita estão na Tabela 26. Com estes resultados foram feitos os diagramas da Figura 28, que apresentam os valores da densidade e do índice de refração em função das frações mássicas de 1-hexanol (w_2).

O ajuste dos valores forneceu os parâmetros e erros dos parâmetros apresentados nas Equações (4.15) e (4.16), com correlação (r^2) de 0,9938 para a densidade e 0,9998 para o índice de refração.

$$\rho = (0,7626 \pm 0,0007) + (0,0339 \pm 0,0009) \cdot w_2 \quad (4.15)$$

$$n = (1,3181 \pm 0,0003) + (0,0890 \pm 0,0004) \cdot w_2 \quad (4.16)$$

TABELA 26 - FRAÇÕES MÁSSICAS, DENSIDADES E ÍNDICES DE REFRAÇÃO DAS AMOSTRAS DO SISTEMA BINÁRIO METANOL (1) + 1-HEXANOL (2)

w ₁	w ₂	ρ (g/cm ³)	σ (g/cm ³)	n	σ
1,0000	0,0000	0,764329	0,000068	1,3182	0,0003
0,7380	0,2620	0,770475	0,000284	1,3415	0,0005
0,5530	0,4470	0,777001	0,000066	1,3577	0,0003
0,4246	0,5754	0,781080	0,000006	1,3687	0,0013
0,3273	0,6727	0,784776	0,000048	1,3783	0,0012
0,2388	0,7612	0,787851	0,000032	1,3855	0,0005
0,1777	0,8223	0,790547	0,000040	1,3920	0,0009
0,1192	0,8808	0,792710	0,000017	1,3965	0,0005
0,0725	0,9275	0,794299	0,000027	1,4010	0,0005
0,0369	0,9631	0,795846	0,000023	1,4035	0,0005
0,0000	1,0000	0,797208	0,000006	1,4070	0,0000

Com os valores das densidades e utilizando a Equação (3.6), são calculados os valores dos volumes molares de excesso e com os resultados dos índices de refração e o emprego da Equação (3.9) são calculados os desvios dos índices de refração, sendo os resultados apresentados na Tabela 27.

Os volumes molares de excesso são plotados com relação às frações molares de metanol (x_1) e os desvios dos índices de refração são plotados em função das frações volumétricas do metanol (φ_1), conforme são apresentados nos diagramas da Figura 29. Os valores obtidos para os volumes molares de excesso não apresentaram coerência com o padrão seguido pelas misturas reais, mas a elevada ordem de grandeza destes valores pode ser confundida com os efeitos causados pelas interações entre as espécies. Entretanto, os desvios dos índices de refração também apresentaram comportamento aleatório, o que confirma que para esta temperatura o sistema tem o comportamento de um sistema ideal, pois novamente o sistema é composto por dois álcoois com tamanhos de cadeia parecidos.

Este sistema foi estudado por Aucejo *et al.* (1996), que reportaram a densidade e o índice de refração de misturas destes componentes a 25 °C. Assim como no sistema anterior, pela diferença de temperatura entre os resultados da literatura e deste trabalho, os resultados obtidos por Aucejo *et al.* (1996) não são apresentados nos diagramas da Figura 29.

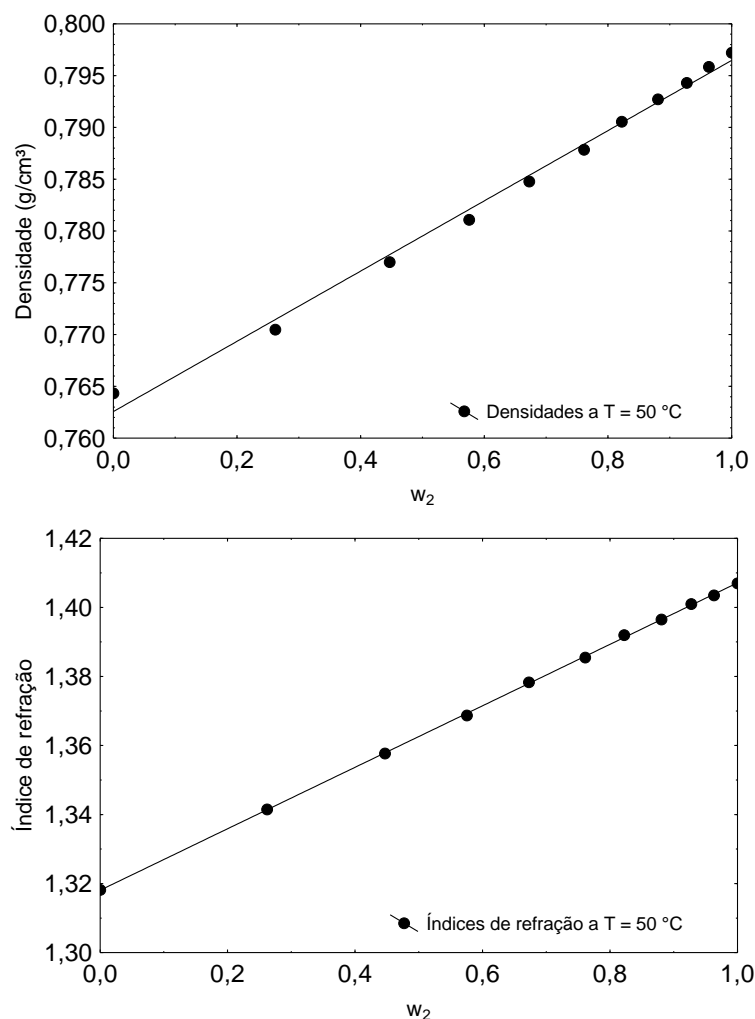


FIGURA 28 – DENSIDADES E ÍNDICES DE REFRAÇÃO DO SISTEMA BINÁRIO METANOL (1) + 1-HEXANOL (2)

TABELA 27 – FRAÇÕES MOLARES, VOLUMES MOLARES DE EXCESSO, FRAÇÕES VOLUMÉTRICAS E DESVIOS DOS ÍNDICES DE REFRAÇÃO DO SISTEMA BINÁRIO METANOL (1) + 1-HEXANOL (2)

x_1	x_2	\underline{V}^E (cm³/mol)	ϕ_1	ϕ_2	$\Delta\phi_n$
1,0000	0,0000	0,000000	1,0000	0,0000	0,0000
0,8998	0,1002	0,144561	0,7461	0,2539	0,0008
0,7978	0,2022	0,128526	0,5634	0,4366	0,0007
0,7017	0,2983	0,158517	0,4349	0,5651	0,0003
0,6081	0,3919	0,131511	0,3367	0,6633	0,0012
0,5001	0,4999	0,135077	0,2465	0,7535	0,0004
0,4080	0,5920	0,072021	0,1840	0,8160	0,0013
0,3014	0,6986	0,055592	0,1237	0,8763	0,0005
0,1996	0,8004	0,060071	0,0754	0,9246	0,0007
0,1089	0,8911	0,014776	0,0384	0,9616	-0,0001
0,0000	1,0000	0,000000	0,0000	1,0000	0,0000

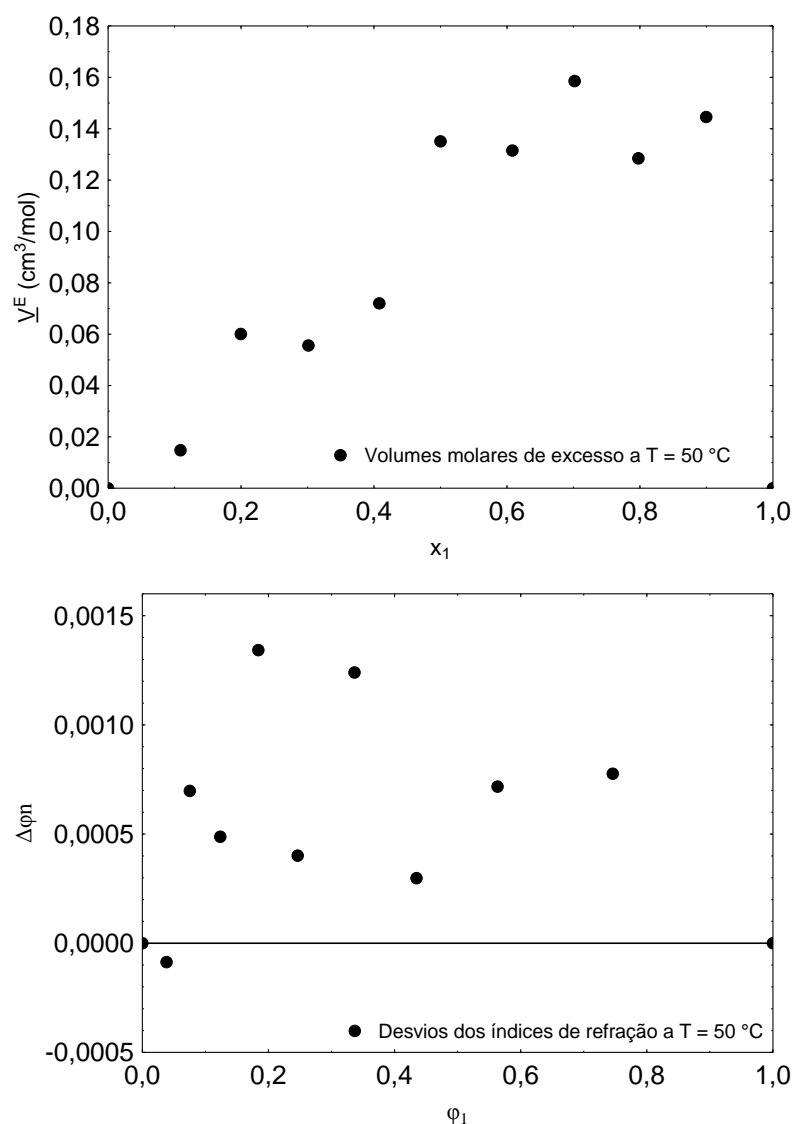


FIGURA 29 – VOLUMES MOLARES DE EXCESSO E DESVIOS DOS ÍNDICES DE REFRAÇÃO DO SISTEMA BINÁRIO METANOL (1) + 1-HEXANOL (2)

4.1.9 Sistema binário: Etanol (1) + Ácido láurico (2)

As frações mássicas, densidades, índices de refração e desvios padrão das amostras preparadas deste sistema estão na Tabela 28. Estes resultados foram plotados em diagramas da densidade e do índice de refração em função da fração mássica do ácido láurico, conforme a Figura 30.

TABELA 28 - FRAÇÕES MÁSSICAS, DENSIDADES E ÍNDICES DE REFRAÇÃO DAS AMOSTRAS DO SISTEMA BINÁRIO ETANOL (1) + ÁCIDO LÁURICO (2)

w_1	w_2	ρ (g/cm ³)	σ (g/cm ³)	n	σ
1,0000	0,0000	0,763445	0,000015	1,3508	0,0003
0,6845	0,3155	0,795845	0,000038	1,3758	0,0006
0,3397	0,6603	0,833056	0,000042	1,4043	0,0003
0,2553	0,7447	0,842271	0,000052	1,4102	0,0008
0,1877	0,8123	0,849565	0,000030	1,4162	0,0013
0,1082	0,8918	0,858087	0,000059	1,4225	0,0000
0,0864	0,9136	0,860381	0,000158	1,4243	0,0006
0,0256	0,9744	0,867099	0,000228	1,4293	0,0008
0,0000	1,0000	0,870035	0,000001	1,4310	0,0000

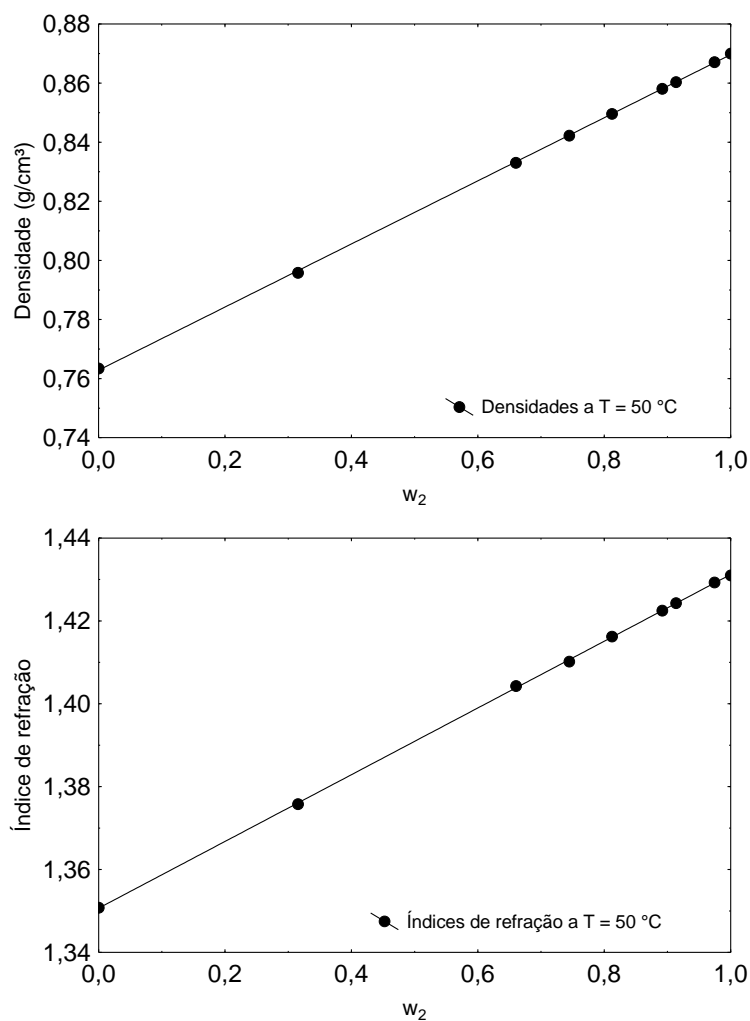


FIGURA 30 – DENSIDADES E ÍNDICES DE REFRAÇÃO DO SISTEMA BINÁRIO ETANOL (1) + ÁCIDO LÁURICO (2)

O ajuste das retas que passam pelos valores da densidade e do índice de refração fornece os parâmetros e erros dos parâmetros conforme apresentado nas Equações (4.17) e (4.18) e também os valores de correlação (r^2), que são iguais: 0,9999.

$$\rho = (0,7628 \pm 0,0003) + (0,1068 \pm 0,0004) \cdot w_2 \quad (4.17)$$

$$n = (1,3507 \pm 0,0002) + (0,0805 \pm 0,0003) \cdot w_2 \quad (4.18)$$

A partir dos resultados da Tabela 28, foram calculados os volumes molares de excesso, conforme a Equação (3.6), e os desvios dos índices de refração, através da Equação (3.9), sendo os resultados expressos na Tabela 29.

TABELA 29 – FRAÇÕES MOLARES, VOLUMES MOLARES DE EXCESSO, FRAÇÕES VOLUMÉTRICAS E DESVIOS DOS ÍNDICES DE REFRAÇÃO DO SISTEMA BINÁRIO ETANOL (1) + ÁCIDO LÁURICO (2)

x_1	x_2	\underline{V}^E (cm ³ /mol)	ϕ_1	ϕ_2	$\Delta\phi_n$
1,0000	0,0000	0,000000	1,0000	0,0000	0,0000
0,9041	0,0959	-0,163713	0,7120	0,2880	0,0019
0,6911	0,3089	-0,327151	0,5180	0,4820	0,0030
0,5986	0,4014	-0,333511	0,3696	0,6304	0,0030
0,5012	0,4988	-0,298423	0,2084	0,7916	0,0019
0,3453	0,6547	-0,199076	0,1214	0,8786	0,0012
0,2915	0,7085	-0,150936	0,0973	0,9027	0,0011
0,1027	0,8973	-0,040805	0,0291	0,9709	0,0007
0,0000	1,0000	0,000000	0,0000	1,0000	0,0000

Os diagramas dos volumes molares de excesso pelas frações molares de etanol (x_1), assim como os diagramas dos desvios dos índices de refração em função das frações volumétricas de etanol (ϕ_1), além do resultado da modelagem de Redlich-Kister, são mostrados na Figura 31. Os parâmetros de Redlich-Kister e o desvio padrão são apresentados na Tabela 30.

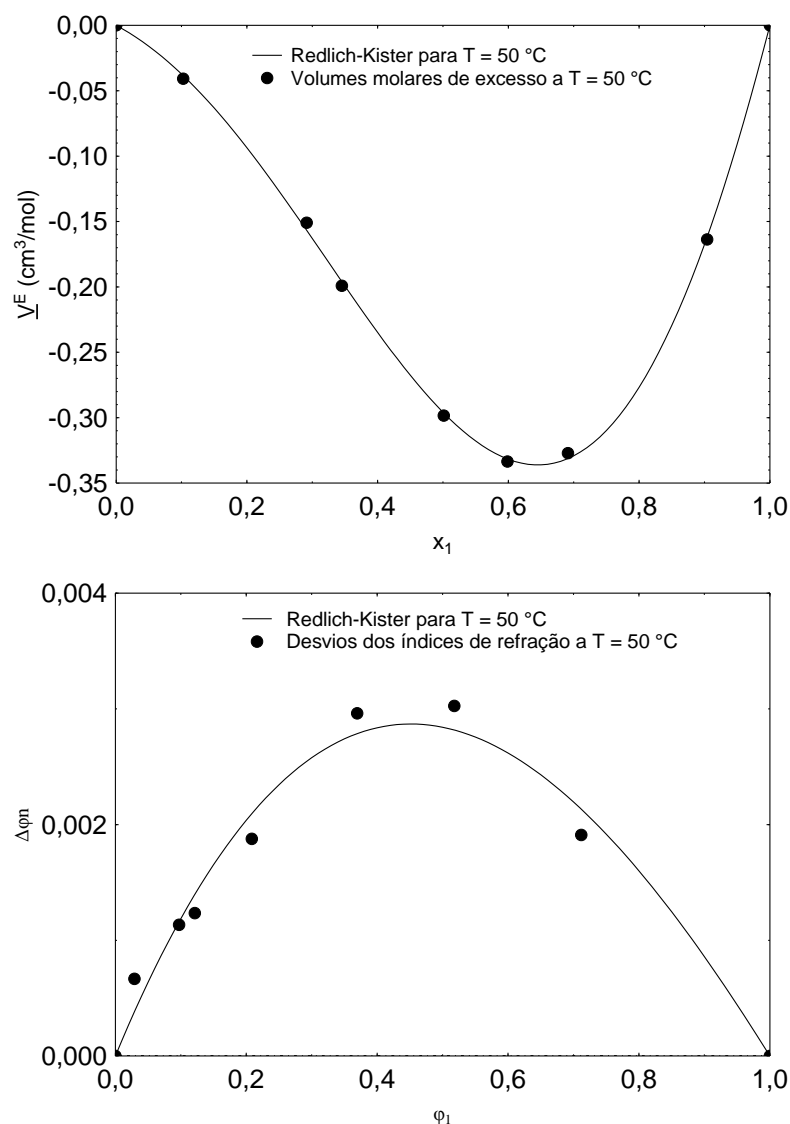


FIGURA 31 – VOLUMES MOLARES DE EXCESSO E DESVIOS DOS ÍNDICES DE REFRAÇÃO DO SISTEMA BINÁRIO ETANOL (1) + ÁCIDO LÁURICO (2)

TABELA 30 - PARÂMETROS DE REDLICH-KISTER E OS DESVIOS PADRÃO PARA O SISTEMA BINÁRIO ETANOL (1) + ÁCIDO LÁURICO (2)

Equação	A_0	A_1	σ
\underline{V}^E	-1,1753	-0,9682	0,0058
$\Delta\phi n$	0,0114	-0,0023	0,0002

Os desvios padrão mostrados na Tabela 30, demonstram que os parâmetros de Redlich-Kister ajustam muito bem os dados experimentais. Observando a Figura 31, verifica-se que a mistura destes componentes apresenta sinais opostos para os valores dos volumes molares de excesso e para os desvios dos índices de refração e que o desvio da idealidade é causado pela formação de ligações de hidrogênio.

4.1.10 Sistema ternário: Ácido láurico (1) + Etanol (2) + Água (3)

Foram elaboradas misturas ternárias, com as composições sendo apresentadas a seguir na Tabela 31, assim como os valores obtidos com as análises de densidade e do índice de refração e seus respectivos desvios padrão. Estas composições foram escolhidas com base no diagrama de solubilidade apresentado por Maeda, Yamada e Hirota (1997), buscando composições dentro da região de miscibilidade, ou seja, na região de mistura homogênea. As frações molares do ácido láurico foram mantidas constantes em 10% e 20% em base molar com variação das quantidades de etanol e água.

TABELA 31 - FRAÇÕES MÁSSICAS, DENSIDADES E ÍNDICES DE REFRAÇÃO DAS AMOSTRAS DO SISTEMA TERNÁRIO ÁCIDO LÁURICO (1) + ETANOL (2) + ÁGUA (3)

w_1	w_2	w_3	ρ (g/cm ³)	σ (g/cm ³)	n	σ
0,3454	0,6271	0,0275	0,806005	0,000063	1,3777	0,0008
0,3550	0,5846	0,0605	0,815324	0,000004	1,3792	0,0006
0,3669	0,5430	0,0901	0,823714	0,000002	1,3810	0,0009
0,3910	0,4852	0,1238	0,834295	0,000026	1,3828	0,0003
0,4087	0,4229	0,1684	0,846629	0,000041	1,3842	0,0003
0,5388	0,4436	0,0176	0,824421	0,000040	1,3933	0,0003
0,5476	0,4087	0,0437	0,831551	0,000030	1,3943	0,0003
0,5653	0,3660	0,0686	0,839207	0,000037	1,3962	0,0006
0,5818	0,3270	0,0912	0,846290	0,000025	1,3982	0,0008

Para o cálculo do volume molar de excesso do sistema ternário, foi utilizada a Equação (3.7) e para o cálculo dos desvios dos índices de refração, foi utilizada a Equação (3.10), com os resultados sendo mostrados na Tabela 32.

Com estes resultados, foram feitos os diagramas apresentados na Figura 32, dos volumes molares de excesso em função das frações molares do etanol (x_2) e dos desvios dos índices de refração em função das frações volumétricas do etanol (φ_2).

Os diagramas mostrados na Figura 32 representam o comportamento dos volumes molares de excesso quando o ácido láurico é adicionado ao sistema binário composto por etanol e água.

TABELA 32 – FRAÇÕES MOLARES, VOLUMES MOLARES DE EXCESSO, FRAÇÕES VOLUMÉTRICAS E DESVIOS DOS ÍNDICES DE REFRAÇÃO DO SISTEMA TERNÁRIO ÁCIDO LÁURICO (1) + ETANOL (2) + ÁGUA (3)

x_1	x_2	x_3	\underline{V}^E (cm ³ /mol)	ϕ_1	ϕ_2	ϕ_3	$\Delta\phi n$
0,1022	0,8073	0,0905	-0,329685	0,3185	0,6591	0,0223	0,0018
0,0995	0,7122	0,1884	-0,470587	0,3304	0,6200	0,0496	0,0029
0,0984	0,6331	0,2685	-0,545395	0,3445	0,5811	0,0745	0,0041
0,1008	0,5441	0,3551	-0,601404	0,3713	0,5251	0,1036	0,0044
0,0992	0,4463	0,4545	-0,631691	0,3934	0,4639	0,1427	0,0048
0,2023	0,7243	0,0734	-0,389506	0,5084	0,4770	0,0146	0,0020
0,1949	0,6323	0,1729	-0,455770	0,5207	0,4428	0,0366	0,0025
0,1936	0,5451	0,2613	-0,487686	0,5421	0,4000	0,0579	0,0031
0,1928	0,4711	0,3361	-0,511676	0,5623	0,3601	0,0776	0,0039

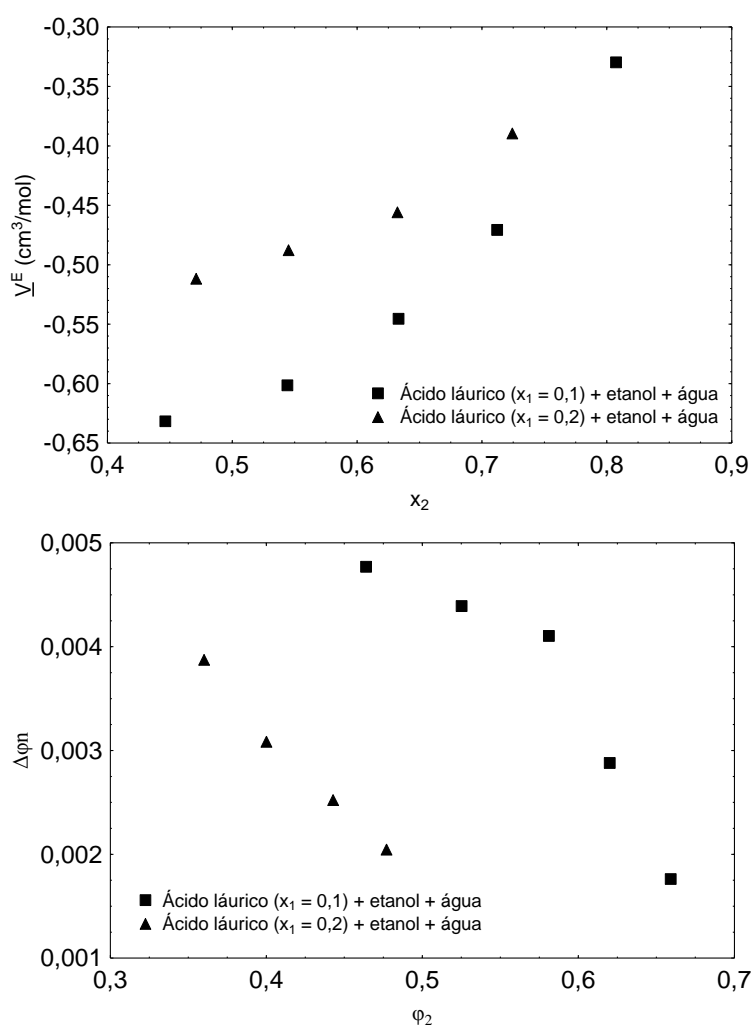


FIGURA 32 – VOLUMES MOLARES DE EXCESSO E DESVIOS DOS ÍNDICES DE REFRAÇÃO DO SISTEMA TERNÁRIO ÁCIDO LÁURICO (1) + ETANOL (2) + ÁGUA (3)

4.1.11 Comparações

Os volumes molares de excesso e os desvios dos índices de refração expressam as interações entre as espécies presentes nas misturas. Buscando encontrar o padrão das interações que ocorrem quando compostos são misturados, Ewell, Harrison e Berg (1944) classificaram os líquidos em diferentes grupos, conforme é mostrado na Tabela 33. As classes e compostos apresentados estão restritos aos utilizados neste trabalho.

TABELA 33 – CLASSIFICAÇÃO DE LÍQUIDOS

Classe	Características	Compostos
Classe I	Compostos capazes de formar redes tridimensionais de fortes ligações de hidrogênio	Água e glicerol
Classe II	Compostos formados por moléculas que contém tanto átomos de hidrogênio ativos quanto átomos doadores, como oxigênio	Álcoois e ácidos
Classe III	Compostos formados por átomos doadores, mas não por átomos de hidrogênio ativos	Ésteres

FONTE: EWELL, HARRISON; BERG (1944)

Na Tabela 34 são mostrados os comportamentos esperados quanto às interações entre as moléculas das classes mostradas na Tabela 33 quando estas são misturadas, indicando que, para todas as misturas testadas neste trabalho, os desvios da idealidade foram devido à formação de ligações de hidrogênio.

TABELA 34 – INTERAÇÕES ESPERADAS PARA MISTURAS DE LÍQUIDOS

Mistura	Ligações de hidrogênio
Classe I + Classe I	
Classe I + Classe II	
Classe I + Classe III	Ligações de hidrogênio formadas e quebradas
Classe II + Classe II	
Classe II + Classe III	

FONTE: EWELL, HARRISON; BERG (1944)

A seguir, são apresentados diagramas que mostram a comparação entre o comportamento de diversas misturas.

A Figura 33 apresenta três sistemas em que estão presentes água, etanol e ácido láurico. Observa-se um acentuado comportamento não ideal tanto dos volumes molares de excesso quanto dos desvios dos índices de refração da mistura entre água e etanol, resultado das ligações de hidrogênio formadas pela mistura, que podem ser tanto a partir do oxigênio da água com o hidrogênio do álcool quanto do oxigênio do álcool com o hidrogênio da água. A mistura entre etanol e ácido láurico também apresenta efeitos de mistura, mas o desvio da idealidade é menor. O sistema ternário composto por água, etanol e ácido láurico, com diferentes frações molares de ácido láurico, apresenta a tendência intermediária entre os sistemas binários compostos por etanol e água e por etanol e ácido láurico.

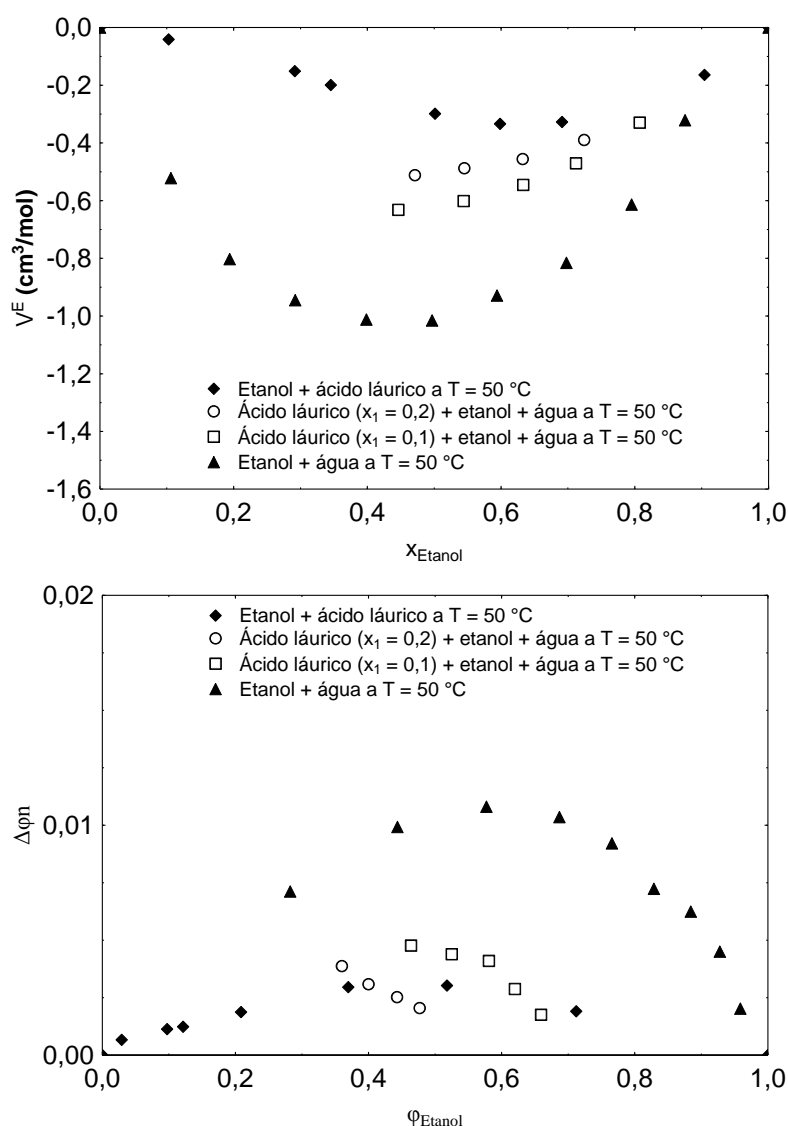


FIGURA 33 – COMPARAÇÃO DO VOLUME MOLAR DE EXCESSO E DO DESVIO DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO EM SISTEMAS CONTENDO ÁGUA, ETANOL E ÁCIDO LÁURICO, A $50 \text{ }^\circ\text{C}$

Na Figura 34 é feita a comparação de misturas de álcoois, misturas entre álcoois e água e uma mistura entre álcool e ácido láurico, na temperatura de 50 °C.

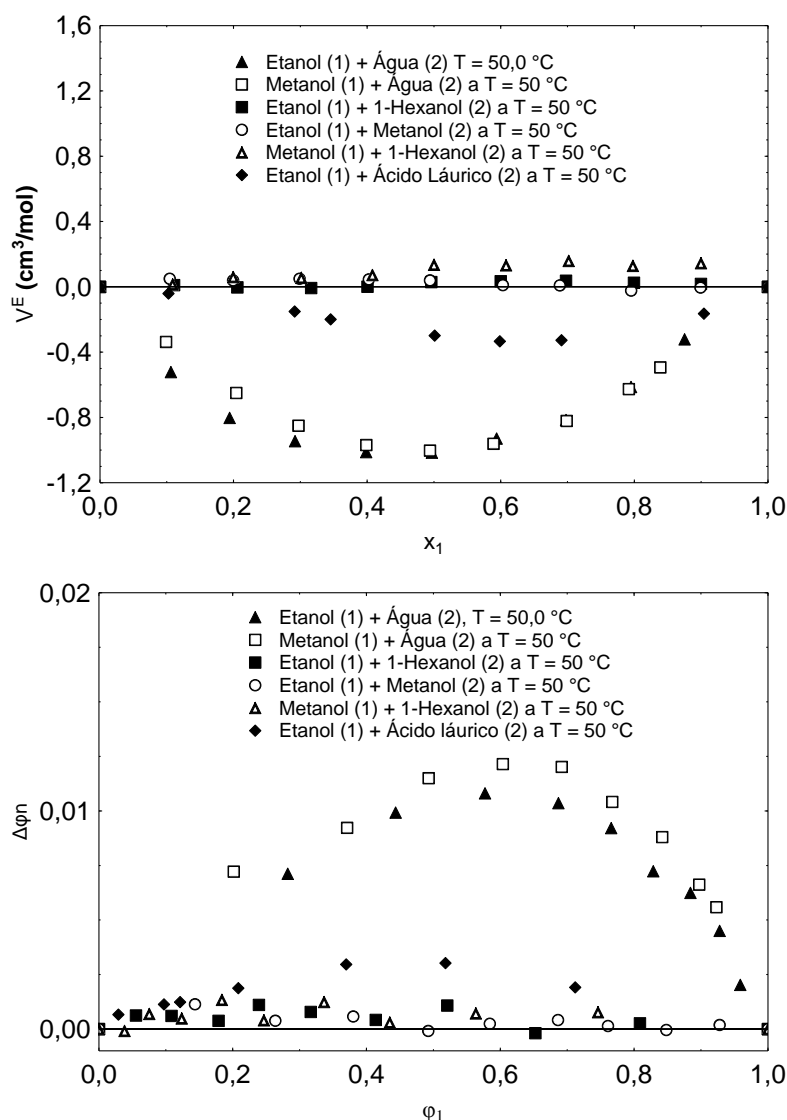


FIGURA 34 – COMPARAÇÃO DO VOLUME MOLAR DE EXCESSO E DO DESVIO DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO EM SISTEMAS CONTENDO ÁLCOOIS, ÁGUA E ÁCIDO LÁURICO, A 50 °C

Os maiores desvios da idealidade, tanto dos volumes molares de excesso quanto dos desvios dos índices de refração ocorrem para as misturas entre água e álcoois, comprovando a tendência das moléculas de água de formarem fortes ligações de hidrogênio. As misturas entre álcoois apresentaram os menores desvios da idealidade entre os sistemas binários apresentados neste diagrama. A mistura entre etanol e ácido láurico apresentou um desvio da idealidade que comprova a formação de ligações de hidrogênio entre estas moléculas, ainda que estes valores sejam menores do que os desvios da idealidade que existem entre água e álcoois.

Segundo Brocos *et al.* (2003), normalmente, o comportamento do desvio do índice de refração é oposto ao comportamento do volume molar de excesso e isto foi verificado em todos os sistemas deste trabalho que apresentaram efeito de mistura.

4.2 EQUILÍBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO DO SISTEMA BINÁRIO ÁCIDO PALMÍTICO (1) + ETANOL (2)

A partir dos procedimentos descritos nas seções 3.2.5 e 3.3.3, foi determinada a solubilidade de ácido palmítico em etanol, nas temperaturas de 20 °C, 30 °C, 40 °C, 50 °C e 60 °C. Primeiramente, foi feita a curva de calibração, na qual a faixa de frações mássicas das amostras foi escolhida para representar as amostras diluídas, compreendendo valores entre 0% (etanol puro) e 20%, em base mássica, de ácido palmítico na solução com etanol. As frações mássicas de cada amostra e as respectivas densidades medidas a 30 °C são apresentadas na Tabela 35 e, na Figura 35, são plotadas as densidades em função das frações mássicas.

TABELA 35 – VALORES MEDIDOS DA DENSIDADE A 30 °C PARA AS AMOSTRAS DO SISTEMA BINÁRIO ÁCIDO PALMÍTICO (1) + ETANOL (2)

w_1	w_2	ρ (g/cm ³)
0,1890	0,8110	0,798115
0,1761	0,8239	0,796772
0,1488	0,8512	0,794647
0,1219	0,8781	0,791975
0,0712	0,9288	0,787083
0,0547	0,9453	0,786023
0,0276	0,9724	0,783608
0,0000	1,0000	0,780955

Os dados experimentais mostrados na Figura 35 apresentaram o comportamento de uma reta e o ajuste forneceu a Equação (4.19), com correlação (r^2) de 0,9993. A partir desta equação da reta, conhecendo-se a densidade das amostras, é possível encontrar a fração mássica (w_1).

$$\rho \text{ (g/cm}^3\text{)} = 0,0905 w_1 + 0,781 \quad (4.19)$$

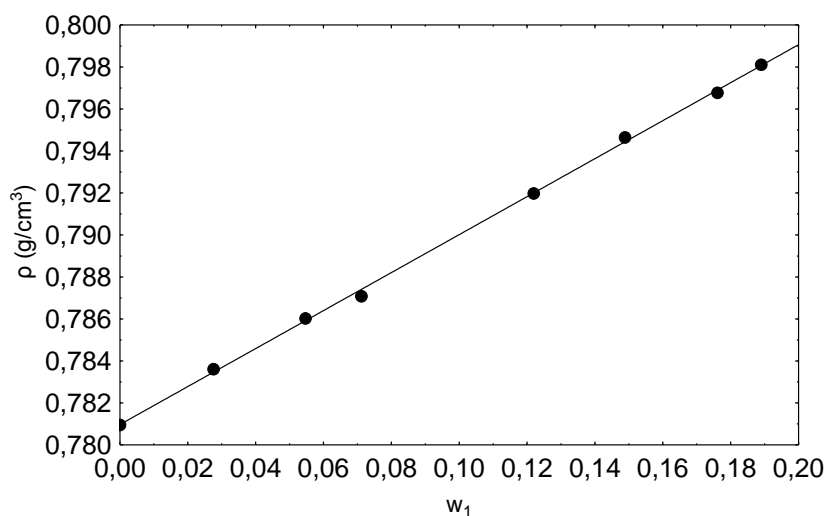


FIGURA 35 – CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA A SOLUBILIDADE DO SISTEMA ÁCIDO PALMÍTICO (1) + ETANOL (2)

Os resultados obtidos nos ensaios de solubilidade são apresentados em termos de fração mássica (w_1) e comparados com os valores obtidos por Maeda, Yamada e Hirota (1997) (w_1^*), conforme a Tabela 36, que também apresenta os desvios padrão dos valores obtidos (σ) e os erros absolutos das frações mássicas obtidas nas mesmas temperaturas. Estes valores foram plotados em um diagrama da fração mássica em função da temperatura, conforme é apresentado na Figura 36.

TABELA 36 – RESULTADOS OBTIDOS DA SOLUBILIDADE DO ÁCIDO PALMÍTICO (1) EM ETANOL (2)

T (°C)	w_1	σ	w_1^*	Erro absoluto (%)
20	0,0900	0,0025	0,1020	1,20
30	0,2336	0,0181	0,2690	3,54
40	0,4576	0,0095	-	-
45	-	-	0,6819	-
50	0,7405	0,0031	-	-
60	0,9394	0,0031	0,9776	3,82

A comparação dos resultados demonstra a coerência dos valores obtidos neste trabalho com os valores encontrados na literatura, com erros absolutos abaixo de 4%. Esta diferença pode ser explicada pelo fato de terem sido empregadas diferentes metodologias para a determinação da solubilidade.

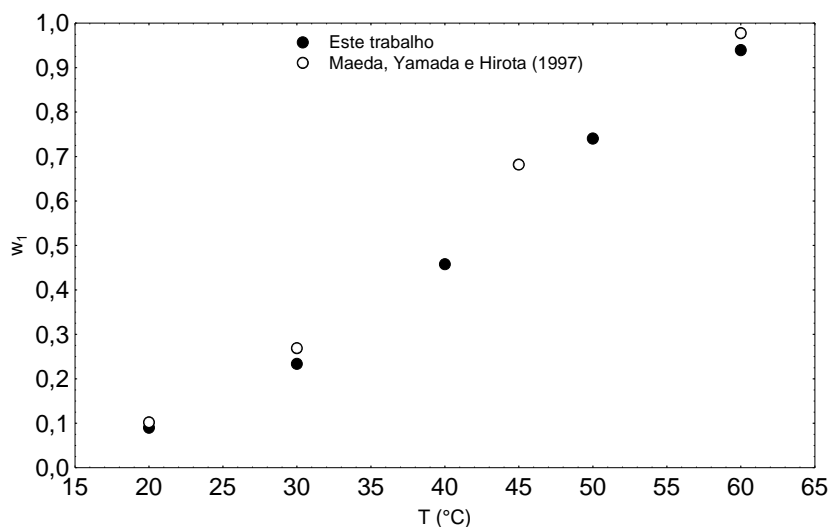


FIGURA 36 – COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS DA SOLUBILIDADE DO ÁCIDO PALMÍTICO (1) EM ETANOL (2) OBTIDOS NESTE TRABALHO COM OS RESULTADOS OBTIDOS POR MAEDA, YAMADA E HIROTA (1997)

4.3 DETERMINAÇÃO DA CURVA BINODAL

4.3.1 Sistema ternário: Palmitato de Etila (1) + Etanol (2) + Água (3)

Para este sistema, como o par imiscível é palmitato de etila + água, no Equilíbrio Líquido-Líquido é formada uma fase rica no éster e outra fase rica em água. A região da curva binodal que representa a fase rica em éster foi obtida partindo do éster puro, com adição de água para a observação de uma nova fase e de etanol para a homogeneização da amostra. Já para a fase rica em água, partiu-se da água pura, com adição do éster para formação de uma nova fase e do etanol para a homogeneização. Este procedimento foi feito nas temperaturas de 25 °C, 40 °C e 55 °C e os resultados obtidos são apresentados na Tabela 37 e na Figura 37.

Analisando a Figura 37, fica evidente que conforme a temperatura aumenta, a região de imiscibilidade (região de duas fases) diminui. Comparando os primeiros valores obtidos das curvas binodais nas três temperaturas, o valor da curva de 25 °C apresenta incoerência com a afirmação de que a região de solubilidade diminui conforme o aumento da temperatura, possivelmente devido a erros experimentais na titulação feita, indicando que este ponto já está dentro da região de duas fases. Percebe-se ainda que o palmitato de etila possui um forte efeito na solubilidade do sistema: para misturas entre água e etanol com mais de 40% de água, a adição de palmitato de etila, mesmo em pequenas quantidades, é suficiente para provocar a

separação de fases do sistema. Em contrapartida, a água não causa este mesmo efeito na mistura palmitato de etila e etanol.

TABELA 37 – RESULTADOS EXPERIMENTAIS DAS CURVAS BINODAIS DO SISTEMA TERNÁRIO PALMITATO DE ETILA (1) + ETANOL (2) + ÁGUA (3)

T = 25 °C			T = 40 °C			T = 55 °C		
W ₁	W ₂	W ₃	W ₁	W ₂	W ₃	W ₁	W ₂	W ₃
0,9713	0,0000	0,0287	0,9894	0,0000	0,0106	0,9954	0,0000	0,0046
0,4468	0,5080	0,0452	0,7047	0,2639	0,0314	0,7682	0,1916	0,0401
0,3526	0,5907	0,0567	0,5810	0,3706	0,0484	0,5553	0,3741	0,0706
0,2850	0,6491	0,0659	0,4295	0,4967	0,0738	0,3958	0,5015	0,1026
0,2399	0,6869	0,0732	0,3438	0,5660	0,0902	0,3128	0,5661	0,1211
0,1933	0,7231	0,0836	0,2851	0,6125	0,1024	0,2768	0,5938	0,1294
0,1704	0,7401	0,0894	0,2229	0,6604	0,1167	0,2338	0,6254	0,1408
0,1547	0,7541	0,0912	0,1944	0,6810	0,1245	0,2076	0,6445	0,1480
0,1399	0,7628	0,0973	0,1722	0,6965	0,1314	0,1895	0,6567	0,1538
0,1280	0,7697	0,1023	0,1562	0,7068	0,1370	0,1726	0,6674	0,1600
0,1166	0,7757	0,1077	0,1420	0,7158	0,1422	0,1574	0,6772	0,1654
0,1059	0,7809	0,1131	0,0569	0,7376	0,2055	0,0907	0,7066	0,2027
0,0380	0,7707	0,1913	0,0484	0,7354	0,2162	0,0547	0,7208	0,2245
0,0273	0,7446	0,2281	0,0303	0,7192	0,2505	0,0368	0,6950	0,2682
0,0135	0,7181	0,2685	0,0132	0,6790	0,3078	0,0226	0,6698	0,3076
0,0074	0,6746	0,3180	0,0040	0,5965	0,3995	0,0140	0,6317	0,3544
0,0031	0,6017	0,3952	0,0075	0,0000	0,9925	0,0078	0,5650	0,4272
0,0068	0,0000	0,9932				0,0046	0,4506	0,5448
						0,0030	0,0000	0,9970

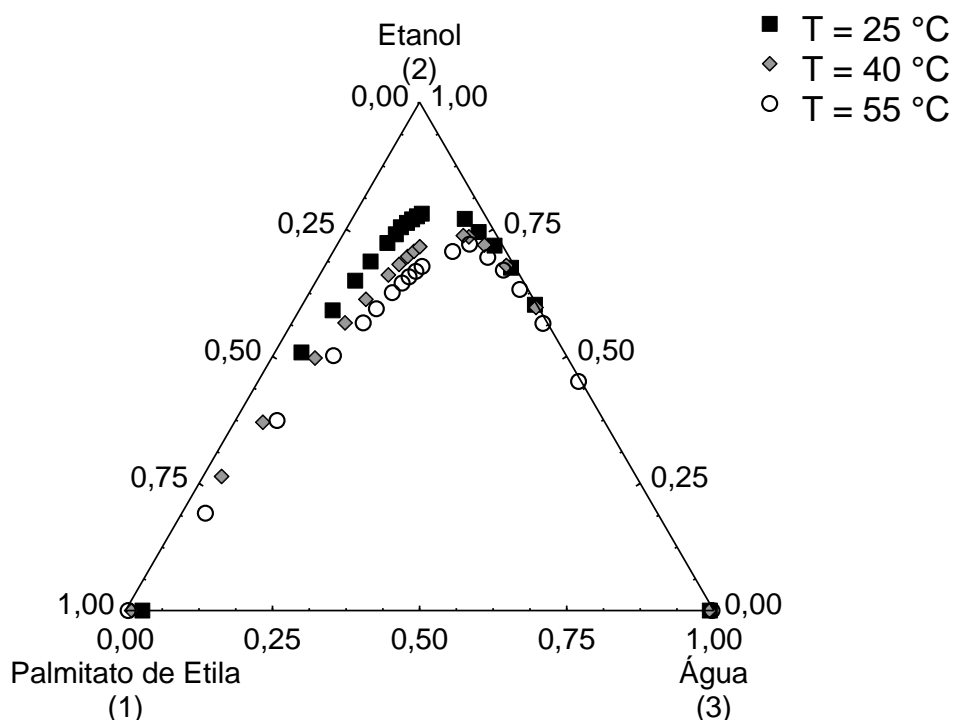


FIGURA 37 – CURVAS BINODAIS PARA O SISTEMA TERNÁRIO PALMITATO DE ETILA (1) + ETANOL (2) + ÁGUA (3) NAS TEMPERATURAS DE 25 °C, 40 °C E 55 °C

4.3.2 Sistema ternário: Palmitato de Etila (1) + Etanol (2) + Glicerol (3)

Utilizando a mesma metodologia descrita anteriormente, agora com o par imiscível palmitato de etila + glicerol e com a formação de uma fase rica no éster e a outra fase rica em glicerol, as curvas binodais deste sistema também foram determinadas nas temperaturas de 25 °C, 40 °C e 55 °C, e os resultados são mostrados na Tabela 38 e na Figura 38.

Os resultados apresentados na Figura 38 evidenciam que, assim como no sistema ternário anterior, conforme o aumento da temperatura, a região de imiscibilidade diminui. Também é possível perceber que, quando o glicerol está presente ao invés da água na mistura palmitato de etila e etanol, a região de imiscibilidade diminui. Assim, mesmo em concentrações menores de etanol, o sistema apresenta apenas uma fase.

TABELA 38 – RESULTADOS EXPERIMENTAIS DAS CURVAS BINODAIS DO SISTEMA TERNÁRIO PALMITATO DE ETILA (1) + ETANOL (2) + GLICEROL (3)

T = 25 °C			T = 40 °C			T = 55 °C		
w ₁	w ₂	w ₃	w ₁	w ₂	w ₃	w ₁	w ₂	w ₃
0,9929	0,0000	0,0071	0,9932	0,0000	0,0068	0,9944	0,0000	0,0056
0,5821	0,3594	0,0585	0,5824	0,3565	0,0612	0,6003	0,3326	0,0672
0,4130	0,4768	0,1101	0,4030	0,4738	0,1232	0,4068	0,4515	0,1416
0,3621	0,5121	0,1258	0,2996	0,5297	0,1707	0,2922	0,5123	0,1955
0,3151	0,5405	0,1443	0,2373	0,5599	0,2028	0,2314	0,5380	0,2305
0,2857	0,5575	0,1568	0,2113	0,5705	0,2182	0,1928	0,5524	0,2548
0,2540	0,5744	0,1715	0,1611	0,5861	0,2529	0,1676	0,5601	0,2723
0,2318	0,5855	0,1827	0,1291	0,5907	0,2801	0,1437	0,5653	0,2910
0,2079	0,5970	0,1951	0,0892	0,5866	0,3241	0,1089	0,5701	0,3210
0,1975	0,6021	0,2003	0,0324	0,5186	0,4490	0,0530	0,5409	0,4061
0,0541	0,5945	0,3514	0,0176	0,4226	0,5599	0,0238	0,4672	0,5090
0,0477	0,5839	0,3684	0,0015	0,0000	0,9985	0,0122	0,3126	0,6752
0,0422	0,5713	0,3865				0,0027	0,0000	0,9973
0,0354	0,5495	0,4151						
0,0256	0,5230	0,4514						
0,0212	0,4963	0,4825						
0,0175	0,4614	0,5211						
0,0030	0,0000	0,9970						

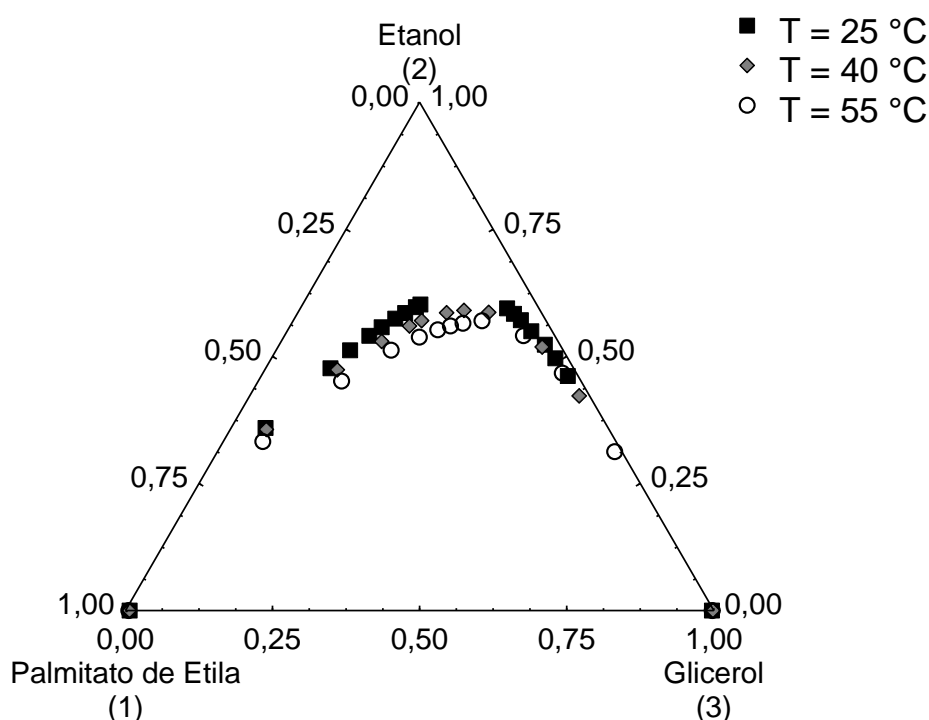


FIGURA 38 - CURVAS BINODAIS PARA O SISTEMA TERNÁRIO PALMITATO DE ETILA (1) + ETANOL (2) + GLICEROL (3) NAS TEMPERATURAS DE 25 °C, 40 °C E 55 °C

4.3.3 Sistema ternário: Palmitato de Etila (1) + Água (2) + Glicerol (3)

Este sistema ternário é composto por dois pares imiscíveis: palmitato de etila + água e palmitato de etila + glicerol. Assim, foi realizado um teste preliminar, em que foram testadas diversas composições em uma faixa de temperaturas entre 25 °C e 55 °C, sendo verificada a presença de duas fases em todas as composições testadas. Então, foram elaboradas misturas binárias com apenas água e glicerol, sendo adicionado na sequência o palmitato de etila até que as amostras apresentassem uma nova fase, na temperatura de 25 °C. Os resultados deste teste de miscibilidade são apresentados na Tabela 39 e na Figura 39, com a confirmação de que este sistema ternário é totalmente imiscível, mesmo quando quantidades muito pequenas de palmitato de etila estão presentes no sistema.

Este procedimento não foi repetido para temperaturas maiores do que 25 °C, pois a análise da Figura 37 e da Figura 38 permite concluir que o aumento da temperatura tem uma influência muito pequena na solubilidade mútua dos pares binários palmitato de etila + água e palmitato de etila + glicerol.

TABELA 39 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS DO TESTE DE MISCIBILIDADE DO SISTEMA TERNÁRIO PALMITATO DE ETILA (1) + ÁGUA (2) + GLICEROL (3)

T = 25 °C		
w ₁	w ₂	w ₃
0,0008	0,0000	0,9992
0,0018	0,2464	0,7518
0,0017	0,4945	0,5038
0,0015	0,7458	0,2527
0,0005	0,9995	0,0000

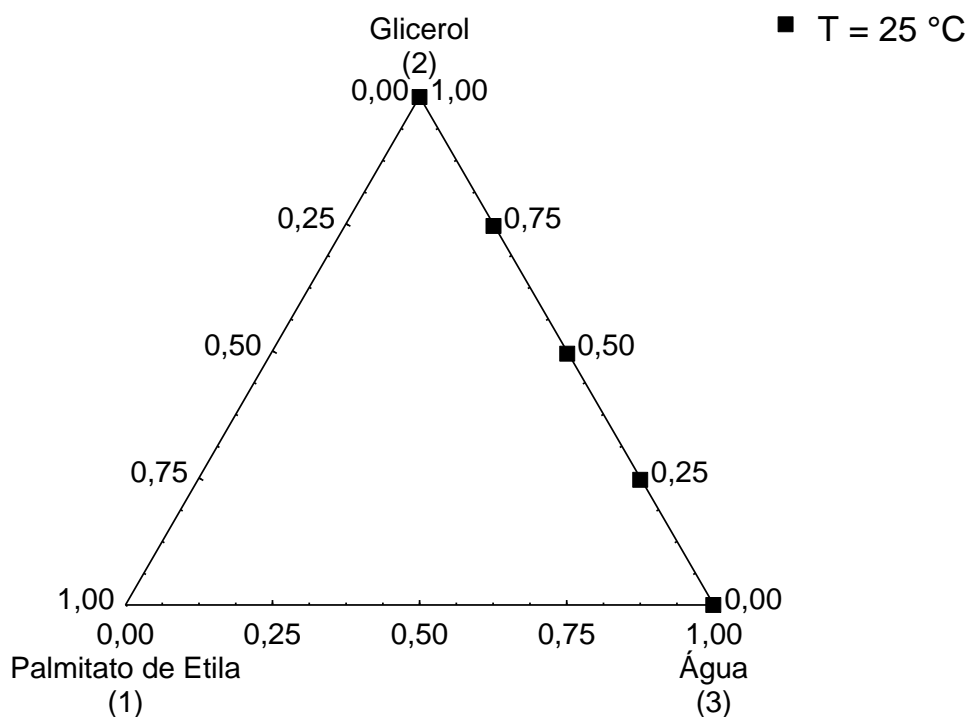


FIGURA 39 – DIAGRAMA DE SOLUBILIDADE PARA O SISTEMA PALMITATO DE ETILA (1) + GLICEROL (2) + ÁGUA (3) NA TEMPERATURA DE 25 °C

4.3.4 Sistema ternário: Ácido Palmítico (1) + Etanol (2) + Água (3)

Utilizando a mesma metodologia descrita anteriormente para os sistemas das seções anteriores, para este sistema, o par imiscível é formado por ácido palmítico + água e a curva binodal deste sistema foi determinada apenas na temperatura de 65 °C. Esta temperatura foi escolhida devido ao fato de que o ponto de fusão do ácido palmítico é de aproximadamente 62 °C, conforme Maeda, Yamada e Hirota (1997). Não foi realizado nenhum teste para

confirmar este valor informado, mas na temperatura de 65 °C foi observado que o ácido palmítico encontrava-se totalmente em fase líquida. Além disso, temperaturas maiores não foram testadas devido à proximidade do ponto de ebulição do etanol, de aproximadamente 79 °C, segundo o banco de dados do NIST (*National Institute of Standards and Technology*). Os resultados são apresentados na Tabela 40 e na Figura 40.

Analisando a Figura 40, observa-se uma região de imiscibilidade com assimetria bem acentuada. Apesar da diferença das temperaturas, a comparação deste diagrama com o diagrama do sistema palmitato de etila + etanol + água, demonstra a tendência de que com a presença de ácido ao invés de éster, a região de imiscibilidade diminui, provavelmente devido ao grupo COOH presente no ácido palmítico, que é mais polar do que o grupo éster do palmitato de etila.

TABELA 40 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS DA CURVA BINODAL DO SISTEMA TERNÁRIO ÁCIDO PALMÍTICO (1) + ETANOL (2) + ÁGUA (3)

T = 65 °C		
w ₁	w ₂	w ₃
0,9726	0,0000	0,0274
0,8318	0,0969	0,0713
0,6820	0,1988	0,1192
0,6040	0,2589	0,1372
0,5642	0,2882	0,1476
0,4870	0,3299	0,1831
0,4314	0,3580	0,2107
0,3835	0,3802	0,2362
0,3357	0,3978	0,2665
0,2768	0,4188	0,3044
0,2389	0,4284	0,3327
0,1463	0,4456	0,4082
0,1076	0,4542	0,4382
0,0556	0,4662	0,4782
0,0396	0,4696	0,4907
0,0031	0,3877	0,6092
0,0015	0,3179	0,6807
0,0023	0,0000	0,9977

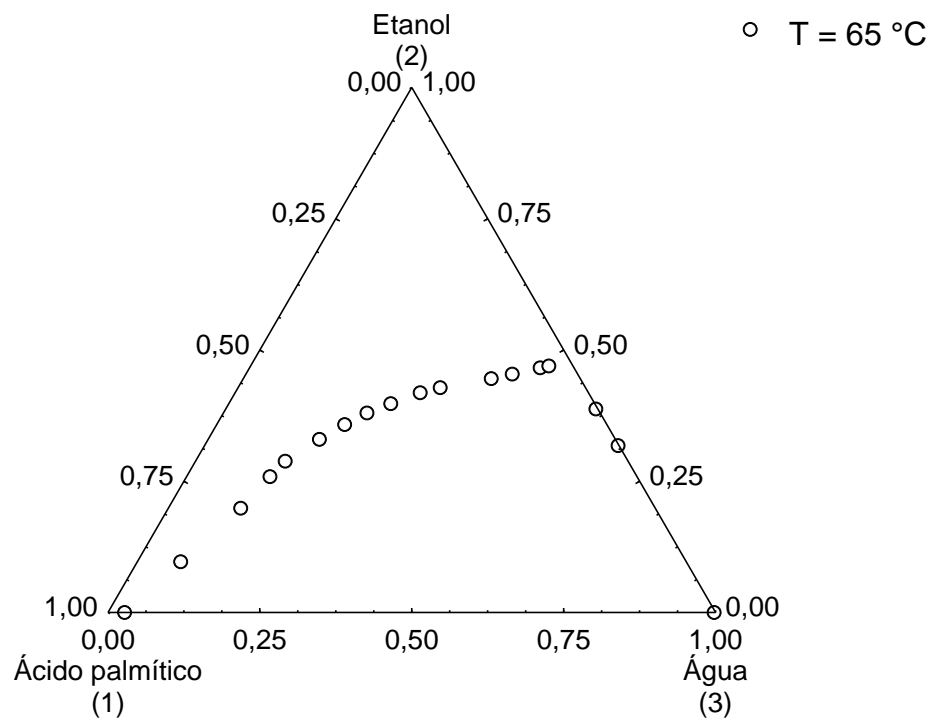


FIGURA 40 – CURVA BINODAL DO SISTEMA TERNÁRIO ÁCIDO PALMÍTICO (1) + ETANOL (2) + ÁGUA (3) NA TEMPERATURA DE 65 °C

4.3.5 Sistema ternário: Ácido Palmítico (1) + Etanol (2) + Palmitato de Etila (3)

Em oposição ao sistema apresentado na seção 4.3.3, este sistema apresenta apenas uma fase para quaisquer composições testadas a 65 °C, visto que todos os pares deste sistema são miscíveis. As composições testadas são apresentadas na Tabela 41, sendo que todas estas composições apresentaram apenas uma fase.

TABELA 41 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS DO TESTE DE MISCIBILIDADE DO SISTEMA TERNÁRIO ÁCIDO PALMÍTICO (1) + ETANOL (2) + PALMITATO DE ETILA (3)

T = 65 °C		
w ₁	w ₂	w ₃
0,9247	0,0000	0,0753
0,7573	0,0000	0,2427
0,5542	0,0000	0,4458
0,4515	0,0000	0,5485
0,3341	0,0000	0,6659
0,2987	0,0000	0,7013
0,2173	0,0000	0,7827
0,1643	0,0000	0,8357
0,1104	0,0000	0,8896
0,0283	0,0000	0,9717
0,0046	0,0000	0,9954
0,3945	0,2882	0,3174
0,3167	0,4284	0,2548
0,2609	0,5293	0,2099
0,2176	0,6073	0,1751
0,1893	0,6583	0,1523

4.4 CURVAS DE CALIBRAÇÃO PARA AS LINHAS DE AMARRAÇÃO

4.4.1 Sistema ternário: Palmitato de etila (1) + Etanol (2) + Água (3)

As amostras utilizadas na construção da curva de calibração deste sistema têm as frações mássicas e os valores médios do índice de refração e da densidade medidos a 55 °C

apresentados na Tabela 42. Com esses valores, foram construídas as superfícies de resposta, apresentadas na Figura 41 e na Figura 42.

TABELA 42 – VALORES MEDIDOS DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO E DA DENSIDADE DE AMOSTRAS DO SISTEMA TERNÁRIO PALMITATO DE ETILA (1) + ETANOL (2) + ÁGUA (3)

w_1	w_2	w_3	n^{exp}	ρ^{exp} (g/cm ³)
0,8978	0,0822	0,0200	1,4217	0,830259
0,7030	0,2792	0,0178	1,4037	0,816338
0,5156	0,4558	0,0287	1,3898	0,807015
0,3012	0,6439	0,0550	1,3732	0,799489
0,1324	0,7750	0,0926	1,3610	0,792236
0,0837	0,7826	0,1337	1,3573	0,799862
0,0264	0,7721	0,2015	1,3552	0,813289
0,0087	0,6542	0,3370	1,3533	0,846183
0,0063	0,4983	0,4955	1,3512	0,884250
0,0038	0,2551	0,7411	1,3433	0,938468
0,0032	0,0948	0,9020	1,3343	0,967758

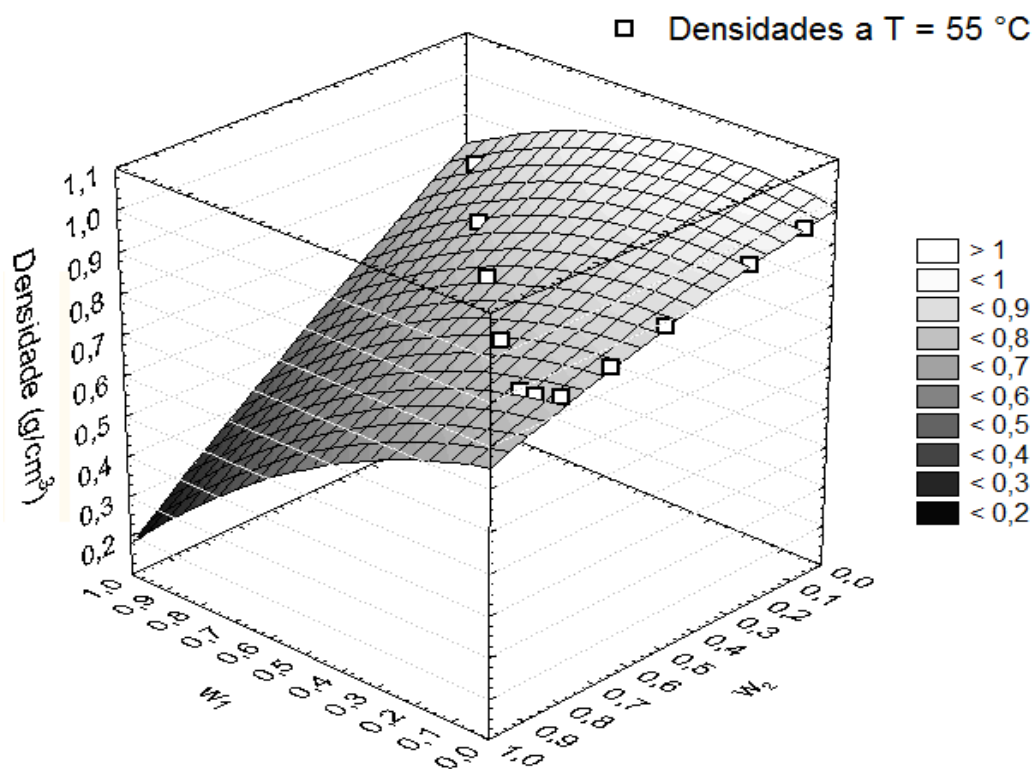


FIGURA 41 – SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DA DENSIDADE PARA O SISTEMA TERNÁRIO PALMITATO DE ETILA (1) + ETANOL (2) + ÁGUA (3), NA TEMPERATURA DE 55 °C

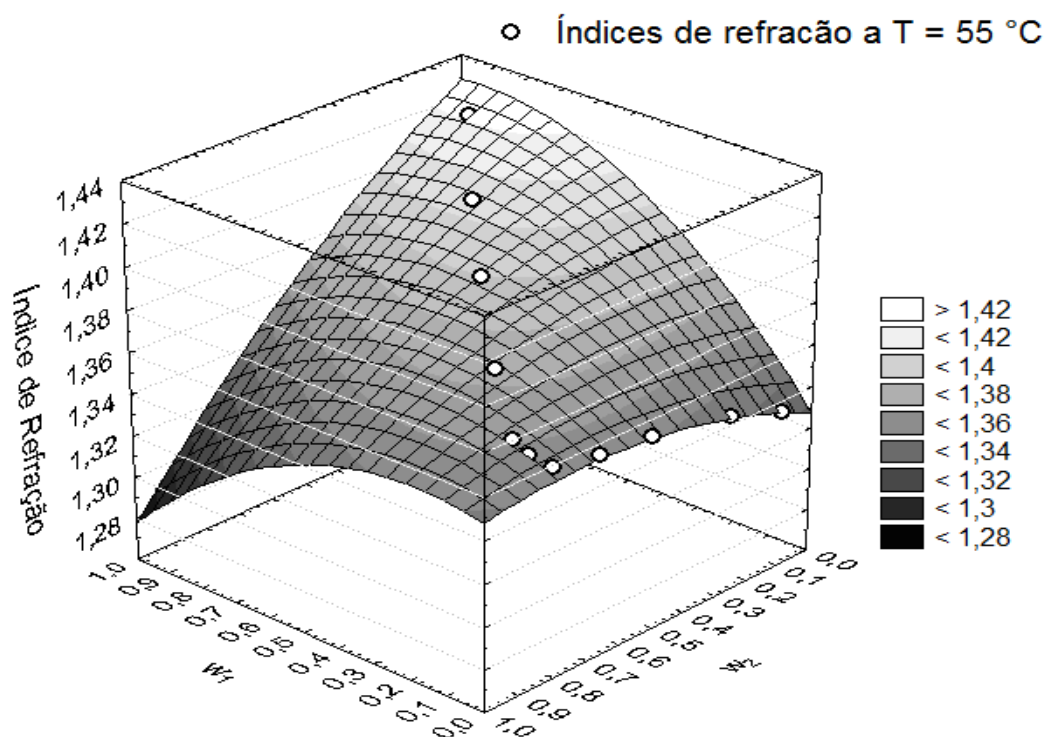


FIGURA 42 – SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO PARA O SISTEMA TERNÁRIO PALMITATO DE ETILA (1) + ETANOL (2) + ÁGUA (3), NA TEMPERATURA DE 55 °C

As superfícies de resposta para cada propriedade física analisada foram ajustadas seguindo o modelo proposto na Equação (3.13), com correlações (r^2) de 0,9997 para a equação do índice de refração e de 0,9999 para a equação da densidade. Os parâmetros e os respectivos erros dos parâmetros das equações são apresentados na Tabela 43.

TABELA 43 – PARÂMETROS E ERROS DOS PARÂMETROS DAS EQUAÇÕES DA DENSIDADE E DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO DO SISTEMA TERNÁRIO PALMITATO DE ETILA (1) + ETANOL (2) + ÁGUA (3)

Parâmetros	Equação do índice de refração		Equação da densidade	
	Valor do parâmetro	Erro do parâmetro	Valor do parâmetro	Erro do parâmetro
A	1,3274	0,0011	0,9833	0,0016
B	0,2124	0,1056	0,2040	0,1574
C	0,0723	0,0053	-0,1609	0,0079
D	-0,1716	0,1106	-0,4097	0,1648
E	-0,1111	0,1068	-0,3628	0,1591
F	-0,0517	0,0060	-0,0733	0,0089

Com os valores apresentados anteriormente, foram obtidas as equações das curvas de calibração que foram utilizadas para este sistema, que são as seguintes:

$$\eta = 1,3274 + 0,2124 w_1 + 0,0723 w_2 - 0,1716 w_1 w_2 - 0,1111 w_1^2 - 0,0517 w_2^2 \quad (4.20)$$

$$\rho = 0,9833 + 0,2040 w_1 - 0,1609 w_2 - 0,4097 w_1 w_2 - 0,3628 w_1^2 - 0,0733 w_2^2 \quad (4.21)$$

Utilizando a metodologia descrita anteriormente na seção 3.3.1, as frações mássicas das amostras utilizadas na obtenção das curvas de calibração foram preditas e os resultados são apresentados na Tabela 44.

TABELA 44 – VALIDAÇÃO DOS MODELOS OBTIDOS PARA O SISTEMA TERNÁRIO PALMITATO DE ETILA (1) + ETANOL (2) + ÁGUA (3)

Valores reais			Valores preditos			Erros absolutos		
w ₁	w ₂	w ₃	w ₁	w ₂	w ₃	w ₁ (%)	w ₂ (%)	w ₃ (%)
0,8978	0,0822	0,0200	0,8998	0,0800	0,0201	0,2001	0,2138	0,0136
0,7030	0,2792	0,0178	0,6947	0,2863	0,0189	0,8224	0,7128	0,1096
0,5156	0,4558	0,0287	0,5240	0,4494	0,0267	0,8387	0,6393	0,1994
0,3012	0,6439	0,0550	0,2997	0,6420	0,0582	0,1420	0,1815	0,3235
0,1324	0,7750	0,0926	0,1345	0,7766	0,0890	0,2094	0,1525	0,3619
0,0837	0,7826	0,1337	0,0738	0,7893	0,1369	0,9903	0,6641	0,3262
0,0264	0,7721	0,2015	0,0350	0,7641	0,2009	0,8559	0,7961	0,0597
0,0087	0,6542	0,3370	0,0077	0,6541	0,3382	0,1069	0,0119	0,1188
0,0063	0,4983	0,4955	0,0041	0,5011	0,4948	0,2133	0,2867	0,0734
0,0038	0,2551	0,7411	0,0057	0,2529	0,7414	0,1869	0,2120	0,0250
0,0032	0,0948	0,9020	0,0027	0,0952	0,9022	0,0533	0,0379	0,0155

Neste sistema, o erro absoluto médio dos valores preditos em relação aos valores reais foi de 0,3077%. Desta forma, estas equações estão validadas e podem ser utilizadas para a determinação das frações mássicas deste sistema.

4.4.2 Sistema ternário: Palmitato de etila (1) + Etanol (2) + Glicerol (3)

As amostras preparadas para a posterior obtenção da curva de calibração são apresentadas na Tabela 45, sendo os valores médios do índice de refração e da densidade, medidos a 55 °C, plotados na Figura 43 e na Figura 44.

TABELA 45 – VALORES MEDIDOS DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO E DA DENSIDADE DE AMOSTRAS DO SISTEMA TERNÁRIO PALMITATO DE ETILA (1) + ETANOL (2) + GLICEROL (3)

w_1	w_2	w_3	n^{exp}	ρ^{exp} (g/cm ³)
0,8507	0,1400	0,0093	1,4172	0,824289
0,6767	0,2772	0,0461	1,4052	0,823405
0,5197	0,4097	0,0706	1,3955	0,820073
0,3586	0,5208	0,1206	1,3882	0,826307
0,2190	0,6007	0,1804	1,3828	0,838794
0,1092	0,6168	0,2740	1,3840	0,867535
0,0504	0,5960	0,3536	1,3883	0,897336
0,0190	0,5214	0,4596	1,3983	0,940512
0,0025	0,4264	0,5711	1,4088	0,992868
0,0012	0,3082	0,6906	1,4243	1,055492
0,0006	0,1524	0,8470	1,4443	1,144404

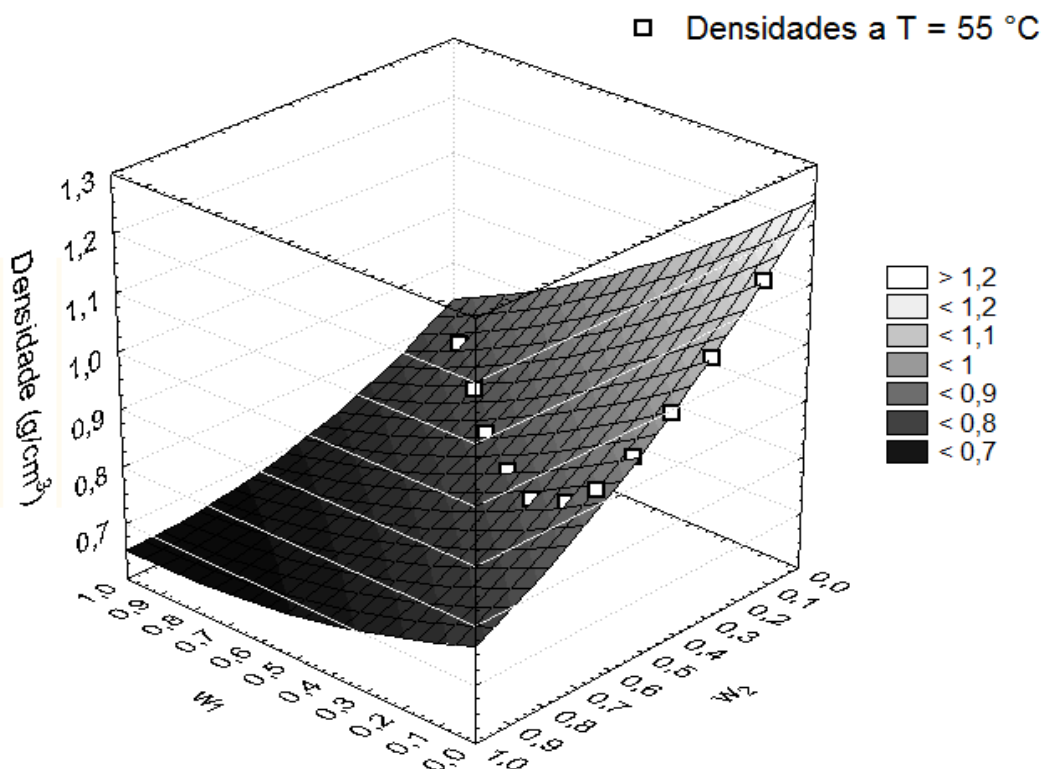


FIGURA 43 – SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DA DENSIDADE PARA O SISTEMA TERNÁRIO PALMITATO DE ETILA (1) + ETANOL (2) + GLICEROL (3), NA TEMPERATURA DE 55 °C

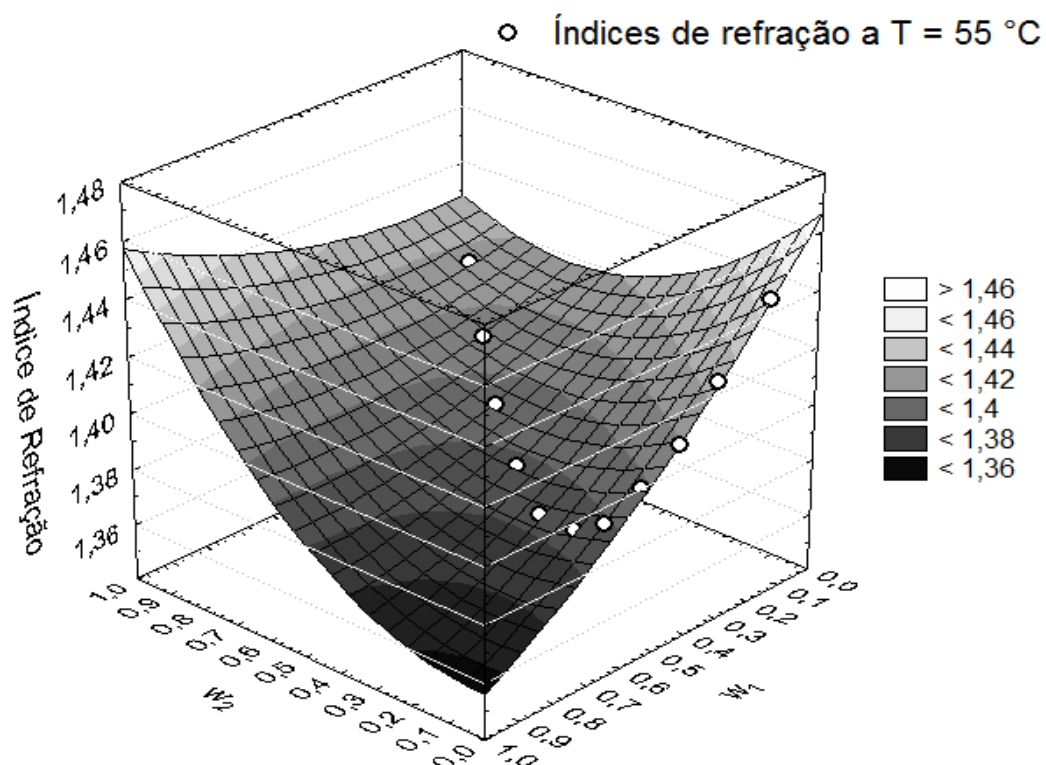


FIGURA 44 – SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO PARA O SISTEMA TERNÁRIO PALMITATO DE ETILA (1) + ETANOL (2) + GLICEROL (3), NA TEMPERATURA DE 55 °C

Os valores e os erros dos parâmetros das equações das superfícies de resposta mostradas nas figuras anteriores são mostrados na Tabela 46. A correlação (r^2) da equação do índice de refração é de 0,9996 e da equação da densidade pode ser arredondada para 1,0000.

TABELA 46 - PARÂMETROS E ERROS DOS PARÂMETROS DAS EQUAÇÕES DE DENSIDADE E ÍNDICE DE REFRAÇÃO DO SISTEMA TERNÁRIO PALMITATO DE ETILA (1) + ETANOL (2) + GLICEROL (3)

Parâmetros	Equação do índice de refração		Equação da densidade	
	Valor do parâmetro	Erro do parâmetro	Valor do parâmetro	Erro do parâmetro
A	1,4664	0,0015	1,2403	0,0014
B	-0,1418	0,0974	-0,5403	0,0922
C	-0,1499	0,0096	-0,6549	0,0091
D	0,1398	0,1179	0,2909	0,1116
E	0,1033	0,0950	0,1342	0,0900
F	0,0395	0,0149	0,1819	0,0141

Com os valores dos parâmetros mostrados anteriormente, as equações utilizadas para a determinação das frações mássicas deste sistema podem ser escritas da seguinte forma:

$$\eta = 1,4664 - 0,1418 w_1 - 0,1499 w_2 + 0,1398 w_1 w_2 + 0,1033 w_1^2 + 0,0395 w_2^2 \quad (4.22)$$

$$\rho = 1,2403 - 0,5403 w_1 - 0,6549 w_2 + 0,2909 w_1 w_2 + 0,1342 w_1^2 + 0,1819 w_2^2 \quad (4.23)$$

A partir do procedimento descrito na seção 3.3.1, foram validadas as Equações (4.22) e (4.23), conforme os valores mostrados na Tabela 47.

TABELA 47 – VALIDAÇÃO DOS MODELOS OBTIDOS PARA O SISTEMA TERNÁRIO PALMITATO DE ETILA (1) + ETANOL (2) + GLICEROL (3)

Valores reais			Valores preditos			Erros absolutos		
w ₁	w ₂	w ₃	w ₁	w ₂	w ₃	w ₁ (%)	w ₂ (%)	w ₃ (%)
0,8507	0,1400	0,0093	0,8536	0,1378	0,0085	0,2973	0,2198	0,0775
0,6767	0,2772	0,0461	0,6717	0,2803	0,0479	0,4960	0,3119	0,1841
0,5197	0,4097	0,0706	0,5178	0,4107	0,0714	0,1904	0,1045	0,0858
0,3586	0,5208	0,1206	0,3698	0,5120	0,1182	1,1227	0,8830	0,2397
0,2190	0,6007	0,1804	0,2181	0,6018	0,1801	0,0860	0,1114	0,0254
0,1092	0,6168	0,2740	0,1070	0,6192	0,2738	0,2181	0,2398	0,0217
0,0504	0,5960	0,3536	0,0417	0,6011	0,3571	0,8690	0,5099	0,3591
0,0190	0,5214	0,4596	0,0479	0,4983	0,4538	2,8899	2,3097	0,5802
0,0025	0,4264	0,5711	0,0003	0,4288	0,5708	0,2160	0,2464	0,0304
0,0012	0,3082	0,6906	0,0046	0,3046	0,6907	0,3438	0,3594	0,0156
0,0006	0,1524	0,8470	0,0107	0,1441	0,8452	1,0078	0,8331	0,1747

O erro absoluto médio entre os valores preditos pelas equações e os valores reais foi de 0,4745%, o que indica que as equações destes modelos são válidas e podem fornecer resultados satisfatórios para as composições deste sistema ternário.

4.4.3 Sistema ternário: Ácido palmítico (1) + Etanol (2) + Água (3)

Para este sistema, o procedimento adotado foi descrito na seção 3.3.2, com as frações mássicas das amostras sintéticas e seus respectivos índices de refração e densidades, medidos a 30 °C, sendo mostrados na Tabela 48. As superfícies de resposta obtidas com esses valores são mostradas na Figura 45 e na Figura 46.

TABELA 48 - VALORES MEDIDOS DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO E DA DENSIDADE DE AMOSTRAS DO SISTEMA TERNÁRIO ÁCIDO PALMÍTICO (1) + ETANOL (2) + ÁGUA (3)

w_1	w_2	w_3	n^{exp}	ρ^{exp} (g/cm ³)
0,0096	0,9020	0,0884	1,3615	0,807185
0,0155	0,9022	0,0824	1,3618	0,805943
0,0290	0,8954	0,0756	1,3628	0,805195
0,0368	0,9042	0,0589	1,3630	0,801253
0,0428	0,7893	0,1679	1,3643	0,830073
0,0516	0,9059	0,0425	1,3638	0,798234
0,0572	0,8461	0,0967	1,3653	0,812888
0,0215	0,7833	0,1952	1,3633	0,835094
0,0390	0,8450	0,1160	1,3643	0,816485
0,0268	0,8447	0,1284	1,3635	0,818877
0,0144	0,8466	0,1390	1,3625	0,820613
0,0003	0,8735	0,1261	1,3608	0,816467
0,0003	0,8868	0,1128	1,3608	0,813009
0,0004	0,8996	0,1000	1,3608	0,809937
0,0010	0,9293	0,0697	1,3602	0,801812
0,0003	0,9488	0,0510	1,3595	0,796470
0,1202	0,8761	0,0036	1,3678	0,792778
0,1004	0,8960	0,0036	1,3673	0,791222
0,0792	0,9160	0,0047	1,3645	0,789662
0,0575	0,9399	0,0026	1,3625	0,787144
0,0350	0,9606	0,0044	1,3612	0,785640
0,0000	1,0000	0,0000	1,3577	0,781328

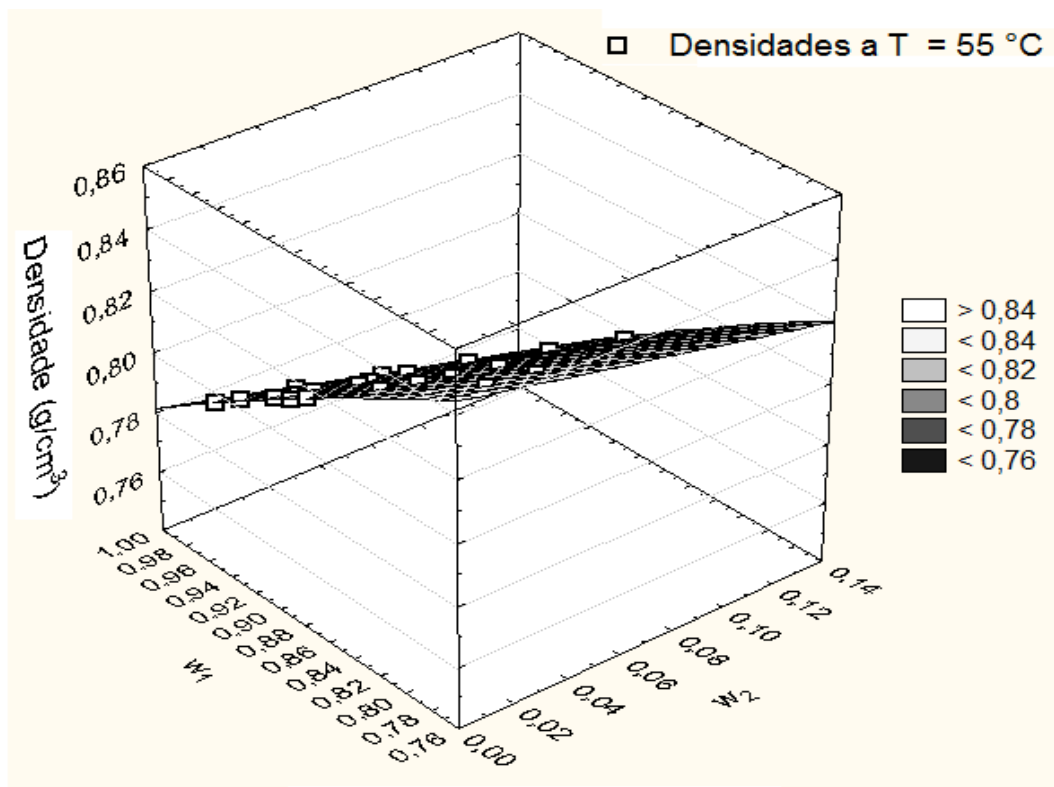


FIGURA 45 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DA DENSIDADE PARA O SISTEMA TERNÁRIO ÁCIDO PALMÍTICO (1) + ETANOL (2) + ÁGUA (3), NA TEMPERATURA DE 30 °C

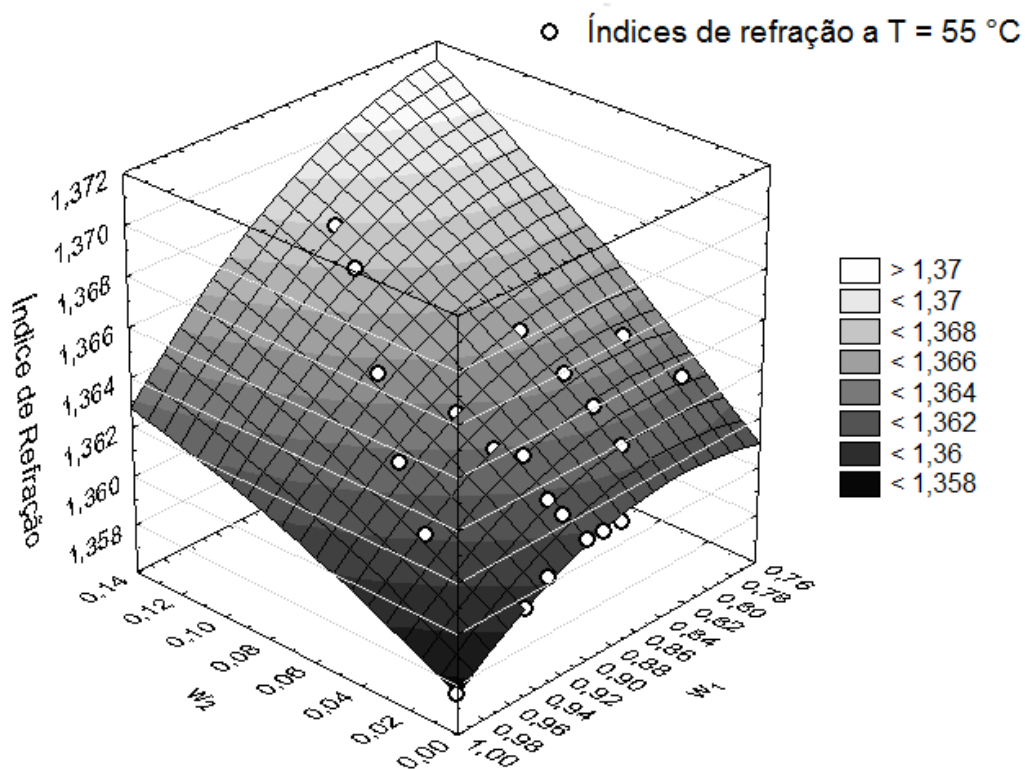


FIGURA 46 – SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO PARA O SISTEMA TERNÁRIO ÁCIDO PALMÍTICO (1) + ETANOL (2) + ÁGUA (3), NA TEMPERATURA DE 30 °C

O ajuste das superfícies de resposta mostradas anteriormente forneceu os valores e erros dos parâmetros, que são apresentados na Tabela 49.

TABELA 49 - PARÂMETROS E ERROS DOS PARÂMETROS DAS EQUAÇÕES DA DENSIDADE E DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO DO SISTEMA TERNÁRIO ÁCIDO PALMÍTICO (1) + ETANOL (2) + ÁGUA (3)

Parâmetros	Equação do índice de refração		Equação da densidade	
	Valor do parâmetro	Erro do parâmetro	Valor do parâmetro	Erro do parâmetro
A	1,2758	0,0179	0,9305	0,0105
B	0,2050	0,0753	-0,0347	0,0443
C	0,2078	0,0392	-0,0017	0,0231
D	-0,1531	0,0810	-0,1785	0,0477
E	-0,1065	0,0610	-0,0065	0,0359
F	-0,1260	0,0215	-0,1472	0,0126

Para este sistema, os erros dos parâmetros B, C e E da equação da densidade são maiores do que os próprios parâmetros. Sendo assim, estes parâmetros foram desconsiderados e os parâmetros restantes (A, D e F) foram reavaliados. Os resultados dos novos parâmetros da equação da densidade e seus respectivos erros são apresentados na Tabela 50.

TABELA 50 – NOVOS PARÂMETROS E ERROS DOS PARÂMETROS DA EQUAÇÃO DA DENSIDADE DO SISTEMA TERNÁRIO ÁCIDO PALMÍTICO (1) + ETANOL (2) + ÁGUA (3)

Parâmetros	Equação da densidade	
	Valor do parâmetro	Erro do parâmetro
A	0,9293	0,0003
B	-	-
C	-	-
D	-0,2179	0,0013
E	-	-
F	-0,1476	0,0004

Assim, as equações que foram utilizadas para o cálculo das frações mássicas são apresentadas a seguir, sendo a correlação (r^2) da equação do índice de refração igual a 0,9875, enquanto para a equação da densidade este valor é de 0,9999.

$$\eta = 1,2758 + 0,2050 w_1 + 0,2078 w_2 - 0,1531 w_1 w_2 - 0,1065 w_1^2 - 0,1260 w_2^2 \quad (4.24)$$

$$\rho = 0,9293 - 0,2179 w_1 w_2 - 0,1476 w_2^2 \quad (4.25)$$

A validação das Equações (4.24) e (4.25) forneceu os valores preditos da composição que são apresentados na Tabela 51, juntamente com os valores reais da composição e os erros absolutos. O erro absoluto médio entre os valores preditos e os reais é de 0,1606%, confirmando que as equações do modelo são válidas para a determinação das frações mássicas das amostras deste sistema ternário.

TABELA 51 - VALIDAÇÃO DOS MODELOS OBTIDOS PARA O SISTEMA TERNÁRIO ÁCIDO PALMÍTICO (1) + ETANOL (2) + ÁGUA (3)

Valores reais			Valores preditos			Erros absolutos		
w ₁	w ₂	w ₃	w ₁	w ₂	w ₃	w ₁ (%)	w ₂ (%)	w ₃ (%)
0,0096	0,9020	0,0884	0,0116	0,9011	0,0873	0,1971	0,0867	0,1103
0,0155	0,9022	0,0824	0,0170	0,9018	0,0812	0,1538	0,0405	0,1133
0,0290	0,8954	0,0756	0,0305	0,8947	0,0747	0,1538	0,0652	0,0886
0,0368	0,9042	0,0589	0,0372	0,9044	0,0584	0,0336	0,0189	0,0525
0,0428	0,7893	0,1679	0,0375	0,7926	0,1699	0,5347	0,3300	0,2047
0,0516	0,9059	0,0425	0,0520	0,9048	0,0432	0,0383	0,1117	0,0734
0,0572	0,8461	0,0967	0,0566	0,8471	0,0963	0,0603	0,1023	0,0420
0,0215	0,7833	0,1952	0,0254	0,7804	0,1942	0,3867	0,2841	0,1026
0,0390	0,8450	0,1160	0,0408	0,8446	0,1146	0,1722	0,0352	0,1370
0,0268	0,8447	0,1284	0,0285	0,8442	0,1273	0,1650	0,0528	0,1121
0,0144	0,8466	0,1390	0,0148	0,8474	0,1378	0,0392	0,0754	0,1146
0,0003	0,8735	0,1261	0,0000	0,8745	0,1255	0,0344	0,0958	0,0614
0,0003	0,8868	0,1128	0,0000	0,8877	0,1123	0,0317	0,0843	0,0525
0,0004	0,8996	0,1000	0,0007	0,8987	0,1006	0,0296	0,0879	0,0583
0,0010	0,9293	0,0697	0,0009	0,9286	0,0705	0,0179	0,0684	0,0864
0,0003	0,9488	0,0510	0,0000	0,9485	0,0515	0,0280	0,0278	0,0558
0,1202	0,8761	0,0036	0,1162	0,8795	0,0043	0,4018	0,3362	0,0656
0,1004	0,8960	0,0036	0,1115	0,8883	0,0003	1,1082	0,7729	0,3353
0,0792	0,9160	0,0047	0,0740	0,9198	0,0063	0,5275	0,3741	0,1534
0,0575	0,9399	0,0026	0,0515	0,9443	0,0042	0,5956	0,4409	0,1547
0,0350	0,9606	0,0044	0,0369	0,9599	0,0033	0,1885	0,0739	0,1146
0,0000	1,0000	0,0000	0,0000	1,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000

4.5 LINHAS DE AMARRAÇÃO

4.5.1 Sistema ternário: Palmitato de etila (1) + Etanol (2) + Água (3)

As linhas de amarração deste sistema foram obtidas seguindo o procedimento apresentado na seção 3.2.4, nas temperaturas de 25 °C e 40 °C. As composições globais são apresentadas na Tabela 52 e as composições de cada linha de amarração, estimadas pelo método apresentado na seção 3.3, são apresentadas na Tabela 53.

TABELA 52 – COMPOSIÇÕES GLOBAIS UTILIZADAS PARA A OBTENÇÃO DAS LINHAS DE AMARRAÇÃO DO SISTEMA TERNÁRIO PALMITATO DE ETILA (1) + ETANOL (2) + ÁGUA (3) A, 25 °C

Linha de amarração	w ₁	w ₂	w ₃
1	0,4488	0,1053	0,4459
2	0,3838	0,2322	0,3839
3	0,3389	0,3244	0,3367
4	0,2772	0,4426	0,2802
5	0,2235	0,5489	0,2276
6	0,1715	0,6525	0,1760

TABELA 53 – COMPOSIÇÕES OBTIDAS DAS LINHAS DE AMARRAÇÃO DO SISTEMA TERNÁRIO PALMITATO DE ETILA (1) + ETANOL (2) + ÁGUA (3), A 25 °C

Linha de amarração	Fase	w ₁	w ₂	w ₃
1	Éster	0,9395	0,0409	0,0196
	Aquosa	0,0046	0,1849	0,8105
2	Éster	0,9238	0,0557	0,0205
	Aquosa	0,0047	0,3632	0,6320
3	Éster	0,9131	0,0706	0,0163
	Aquosa	0,0010	0,4804	0,5186
4	Éster	0,8988	0,0819	0,0193
	Aquosa	0,0046	0,5995	0,3958
5	Éster	0,8746	0,1078	0,0176
	Aquosa	0,0126	0,6918	0,2956
6	Éster	0,8626	0,1233	0,0141
	Aquosa	0,0439	0,7502	0,2060

Com estes resultados, foi obtida a Figura 47, que mostra a curva binodal e os valores das composições globais e das composições das linhas de amarração.

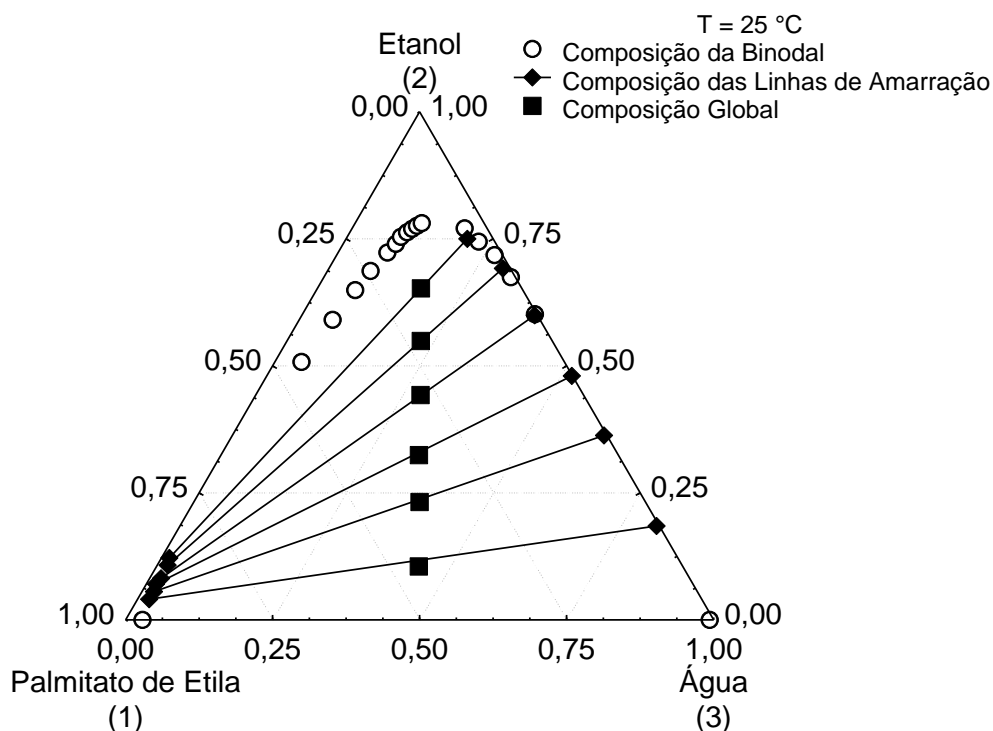


FIGURA 47 – LINHAS DE AMARRAÇÃO DO SISTEMA PALMITATO DE ETILA (1) + ETANOL (2) + ÁGUA (3), A 25 °C

As linhas de amarração também foram obtidas na temperatura de 40 °C, com as composições globais sendo mostradas na Tabela 54. As composições das linhas de amarração são apresentadas na Tabela 55 e o gráfico com esses valores e com os dados obtidos anteriormente para a curva binodal é mostrado na Figura 48.

TABELA 54 – COMPOSIÇÕES GLOBAIS UTILIZADAS PARA A OBTENÇÃO DAS LINHAS DE AMARRAÇÃO DO SISTEMA TERNÁRIO PALMITATO DE ETILA (1) + ETANOL (2) + ÁGUA (3), A 40 °C

Linha de amarração	w ₁	w ₂	w ₃
1	0,4497	0,1036	0,4468
2	0,3958	0,2007	0,4035
3	0,3561	0,3074	0,3366
4	0,3008	0,3974	0,3019
5	0,2512	0,4983	0,2505
6	0,1976	0,6002	0,2023

TABELA 55 – COMPOSIÇÕES OBTIDAS DAS LINHAS DE AMARRAÇÃO DO SISTEMA TERNÁRIO PALMITATO DE ETILA (1) + ETANOL (2) + ÁGUA (3), A 40 °C

Linha de amarração	Fase	w ₁	w ₂	w ₃
1	Éster	0,9443	0,0353	0,0204
	Aquosa	0,0076	0,1778	0,8146
2	Éster	0,9144	0,0646	0,0210
	Aquosa	0,0083	0,3144	0,6773
3	Éster	0,9096	0,0707	0,0197
	Aquosa	0,0140	0,4430	0,5430
4	Éster	0,8923	0,0893	0,0184
	Aquosa	0,0037	0,5524	0,4439
5	Éster	0,8690	0,1138	0,0172
	Aquosa	0,0095	0,6491	0,3414
6	Éster	0,8155	0,1669	0,0177
	Aquosa	0,0394	0,7187	0,2418

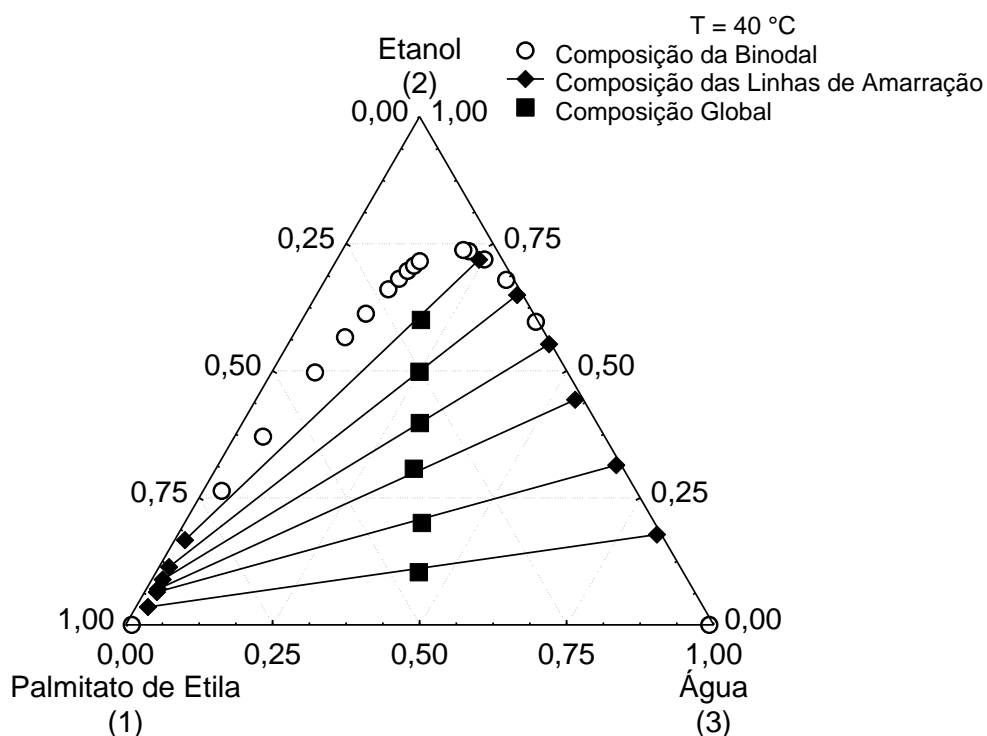


FIGURA 48 – LINHAS DE AMARRAÇÃO DO SISTEMA TERNÁRIO PALMITATO DE ETILA (1) + ETANOL (2) + ÁGUA (3), A 40 °C

Os resultados apresentados na Figura 47 e na Figura 48 foram avaliados visualmente em um primeiro momento e a conclusão é de que os resultados estão satisfatórios, devido a algumas características destes diagramas:

- As composições de todas as linhas de amarração obtidas estão muito próximas ou são coincidentes com os valores obtidos para a curva binodal;
- A inclinação das linhas de amarração segue um padrão, não havendo cruzamento entre elas;
- Todas as composições globais, que são valores conhecidos, pois todas as amostras foram preparadas conforme uma composição pré-definida, coincidem com as linhas de amarração, o que significa que o balanço de massa é satisfeito.

Além destas características, os resultados obtidos neste trabalho a 25 °C foram comparados com os resultados obtidos por Follegatti-Romero *et al.* (2012) na mesma temperatura, conforme é apresentado na Figura 49. Visualmente, estes resultados estão coerentes, apresentando as mesmas características visuais descritas anteriormente, o que também contribui para a validação do método analítico utilizado neste trabalho.

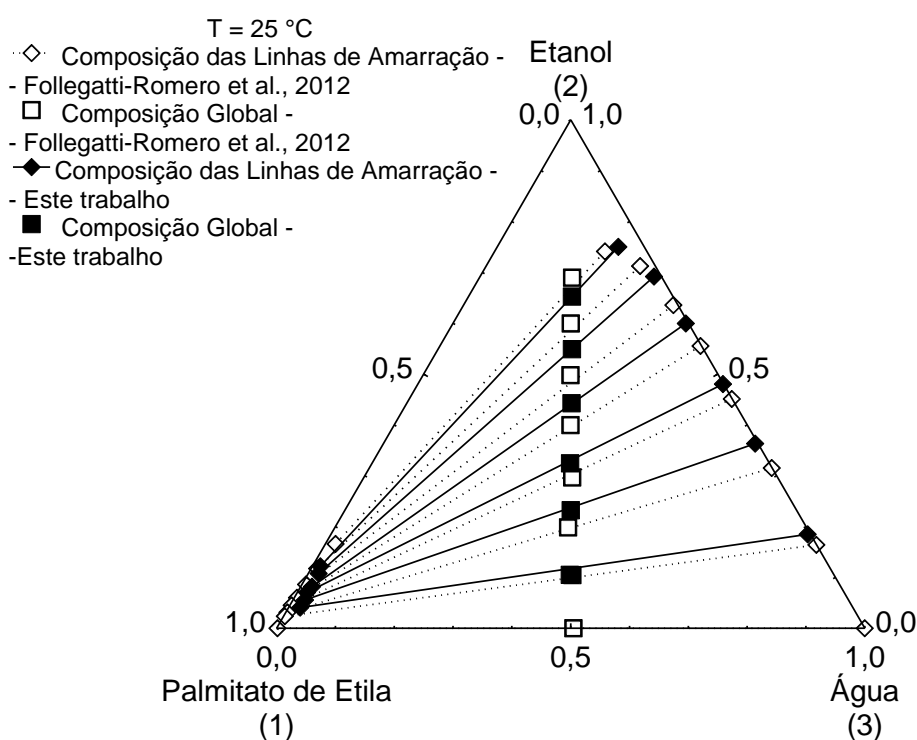


FIGURA 49 – COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS NESTE TRABALHO COM OS RESULTADOS DE FOLLEGATTI-ROMERO *et al.* (2012b), A 25 °C

4.5.2 Sistema ternário: Palmitato de etila (1) + Etanol (2) + Glicerol (3)

Para este sistema, a 25 °C, as composições globais são apresentadas na Tabela 56, enquanto as composições das linhas de amarração são mostradas na Tabela 57 e o diagrama de equilíbrio de fases obtido para este sistema é mostrado na Figura 50.

TABELA 56 – COMPOSIÇÕES GLOBAIS UTILIZADAS PARA A OBTENÇÃO DAS LINHAS DE AMARRAÇÃO DO SISTEMA TERNÁRIO PALMITATO DE ETILA (1) + ETANOL (2) + GLICEROL (3), A 25 °C

Linha de amarração	w ₁	w ₂	w ₃
1	0,4499	0,1035	0,4466
2	0,3989	0,2018	0,3993
3	0,3447	0,2991	0,3563
4	0,2997	0,3993	0,3009
5	0,3633	0,4542	0,1825

TABELA 57 - COMPOSIÇÕES OBTIDAS DAS LINHAS DE AMARRAÇÃO DO SISTEMA TERNÁRIO PALMITATO DE ETILA (1) + ETANOL (2) + GLICEROL (3), A 25 °C

Linha de amarração	Fase	w ₁	w ₂	w ₃
1	Éster	0,9494	0,0470	0,0036
	Glicerol	0,0000	0,1629	0,8371
2	Éster	0,9110	0,0842	0,0047
	Glicerol	0,0000	0,2975	0,7025
3	Éster	0,8356	0,1483	0,0162
	Glicerol	0,0000	0,4182	0,5818
4	Éster	0,7955	0,1849	0,0195
	Glicerol	0,0000	0,5392	0,4608
5	Éster	0,6798	0,2793	0,0410
	Glicerol	0,0985	0,5978	0,3036

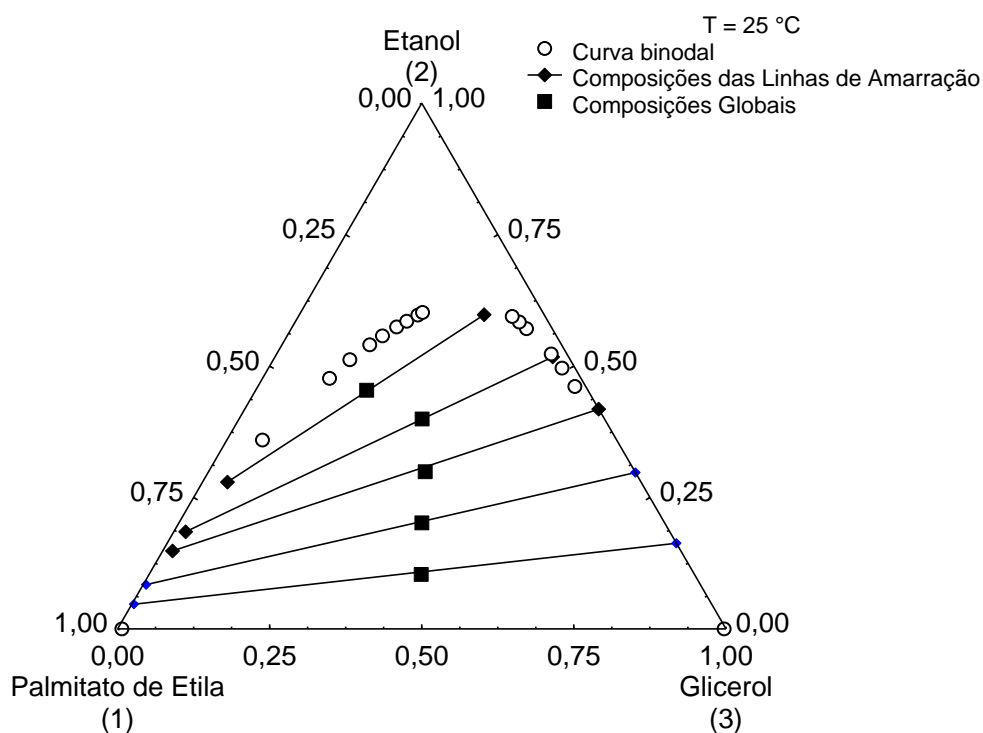


FIGURA 50 – LINHAS DE AMARRAÇÃO DO SISTEMA TERNÁRIO PALMITATO DE ETILA (1) + ETANOL (2) + GLICEROL (3), A 25 °C

O digrama de equilíbrio também foi obtido a 40 °C, com as composições globais sendo apresentadas na Tabela 58, as composições das linhas de amarração na Tabela 59 e o diagrama de equilíbrio na Figura 51.

TABELA 58 – COMPOSIÇÕES GLOBAIS UTILIZADAS PARA A OBTENÇÃO DAS LINHAS DE AMARRAÇÃO DO SISTEMA TERNÁRIO PALMITATO DE ETILA (1) + ETANOL (2) + GLICEROL (3), A 40 °C

Linha de amarração	w ₁	w ₂	w ₃
1	0,4534	0,0914	0,4552
2	0,4034	0,1869	0,4097
3	0,3640	0,2715	0,3645
4	0,3227	0,3583	0,3190
5	0,2749	0,4513	0,2739

TABELA 59 - COMPOSIÇÕES OBTIDAS DAS LINHAS DE AMARRAÇÃO DO SISTEMA TERNÁRIO PALMITATO DE ETILA (1) + ETANOL (2) + GLICEROL (3), A 40 °C

Linha de amarração	Fase	w ₁	w ₂	w ₃
1	Éster	0,9446	0,0502	0,0052
	Glicerol	0,0000	0,1415	0,8585
2	Éster	0,9127	0,0822	0,0051
	Glicerol	0,0000	0,2657	0,7343
3	Éster	0,8522	0,1341	0,0137
	Glicerol	0,0000	0,3664	0,6336
4	Éster	0,7903	0,1883	0,0213
	Glicerol	0,0180	0,4800	0,5020
5	Éster	0,7235	0,2441	0,0324
	Glicerol	0,0625	0,5600	0,3775

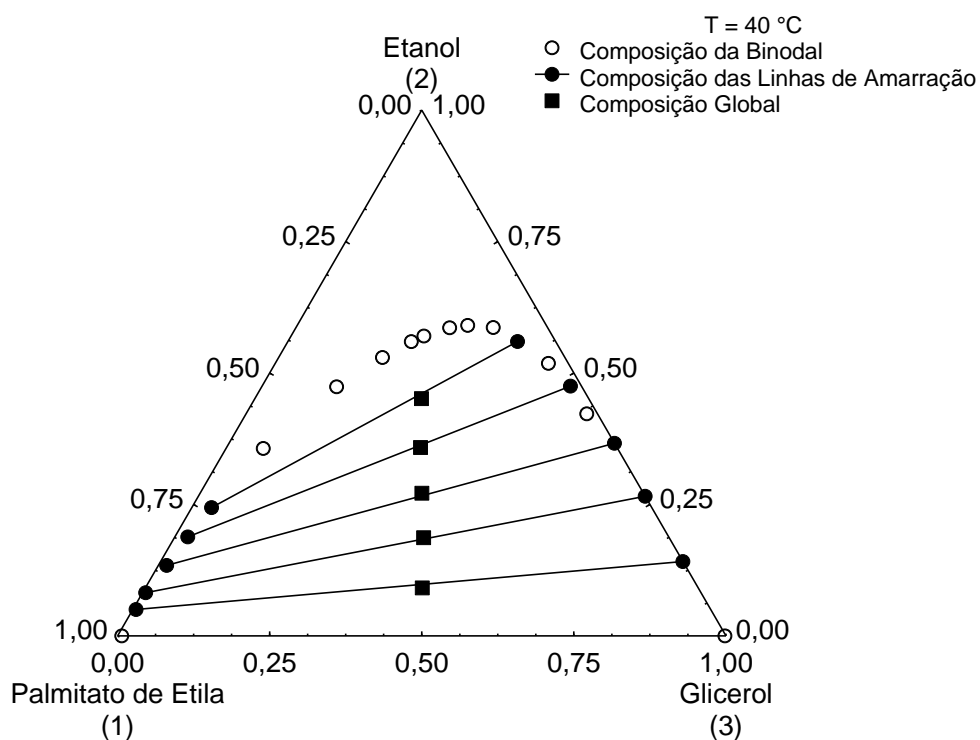


FIGURA 51 – LINHAS DE AMARRAÇÃO DO SISTEMA TERNÁRIO PALMITATO DE ETILA (1) + ETANOL (2) + GLICEROL (3), A 40 °C

Os diagramas de Equilíbrio Líquido-Líquido deste sistema foram avaliados visualmente, do mesmo modo que foi feito para o sistema anterior, e as mesmas características foram observadas, indicando a coerência dos resultados obtidos.

4.5.3 Sistema ternário: Ácido palmítico (1) + Etanol (2) + Água (3)

Este sistema foi avaliado apenas a 65 °C, com as composições globais utilizadas no preparo das amostras sendo mostradas na Tabela 60, ao passo que na Tabela 61 são apresentadas as composições das linhas de amarração e na Figura 52 é apresentado o diagrama com estes valores e com os valores da curva binodal obtidos na seção 4.3.5.

TABELA 60 – COMPOSIÇÕES GLOBAIS UTILIZADAS PARA A OBTENÇÃO DAS LINHAS DE AMARRAÇÃO DO SISTEMA TERNÁRIO ÁCIDO PALMÍTICO (1) + ETANOL (2) + ÁGUA (3), A 65 °C

Linha de amarração	w ₁	w ₂	w ₃
1	0,4462	0,1069	0,4469
2	0,4014	0,1983	0,4003
3	0,3475	0,3045	0,3481

TABELA 61 – COMPOSIÇÕES OBTIDAS DAS LINHAS DE AMARRAÇÃO DO SISTEMA TERNÁRIO ÁCIDO PALMÍTICO (1) + ETANOL (2) + ÁGUA (3), A 65 °C

Linha de amarração	Fase	w ₁	w ₂	w ₃
1	ácido	0,9399	0,0421	0,0180
	aquosa	0,0001	0,1655	0,8344
2	ácido	0,8525	0,1087	0,0388
	aquosa	0,0001	0,2780	0,7219
3	ácido	0,6531	0,2361	0,1109
	aquosa	0,0001	0,3822	0,6177

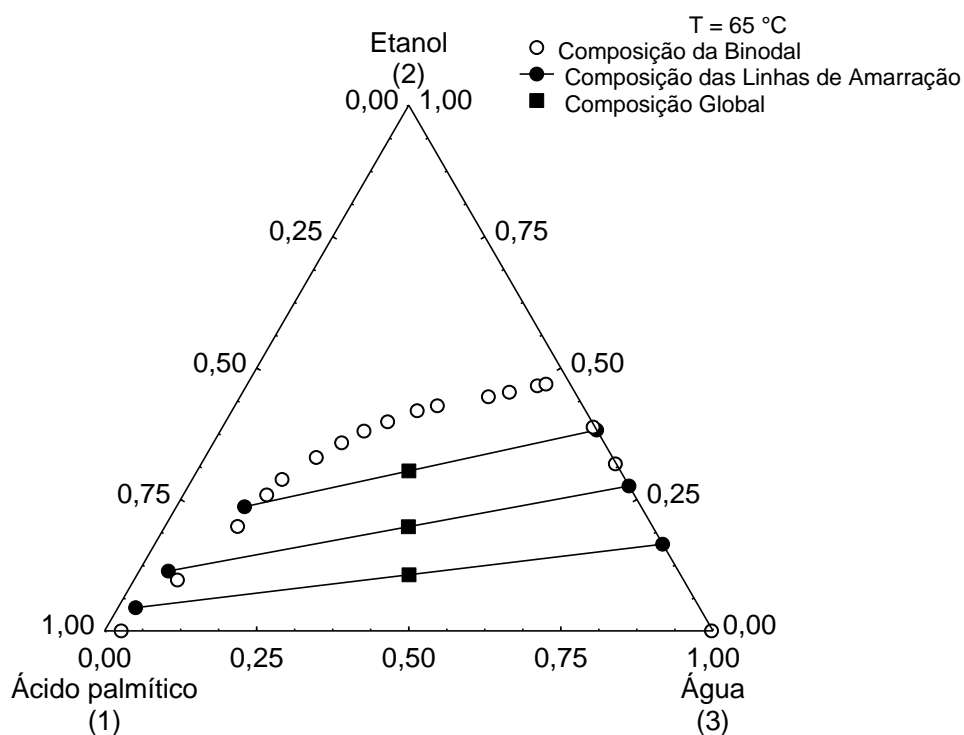


FIGURA 52 – LINHAS DE AMARRAÇÃO DO SISTEMA TERNÁRIO ÁCIDO PALMÍTICO (1) + ETANOL (2) + ÁGUA (3), A 65 °C

Conforme o procedimento adotado para os outros dois sistemas, uma avaliação visual prévia foi feita e este sistema também apresentou as mesmas características de boa concordância das linhas de amarração obtidas.

4.5.4 Consistência dos resultados experimentais das linhas de amarração

Após a análise visual das linhas de amarração obtidas, a consistência dos resultados foi testada através das equações de Othmer-Tobias e de Hand.

Os diagramas obtidos a partir do cálculo do ajuste de Othmer-Tobias, conforme apresentado na seção 3.4.2, são mostrados nas Figuras a seguir.

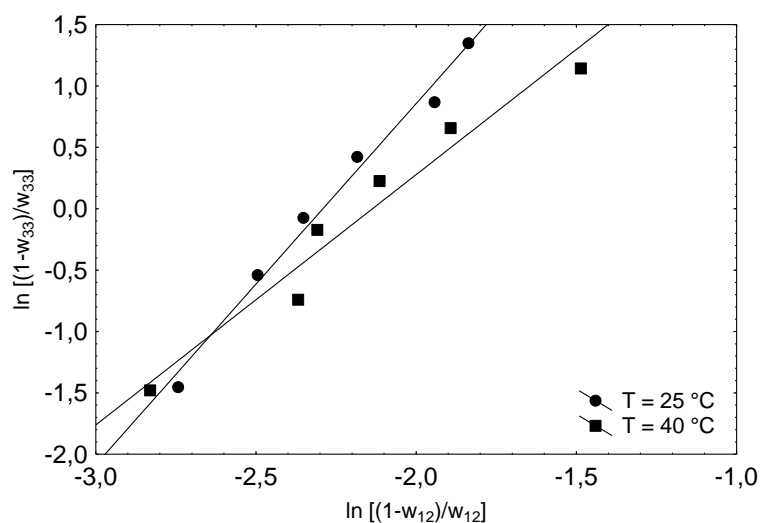


FIGURA 53 - CORRELAÇÃO DE OTHMER-TOBIAS PARA O SISTEMA TERNÁRIO PALMITATO DE ETILA (1) + ETANOL (2) + ÁGUA (3)

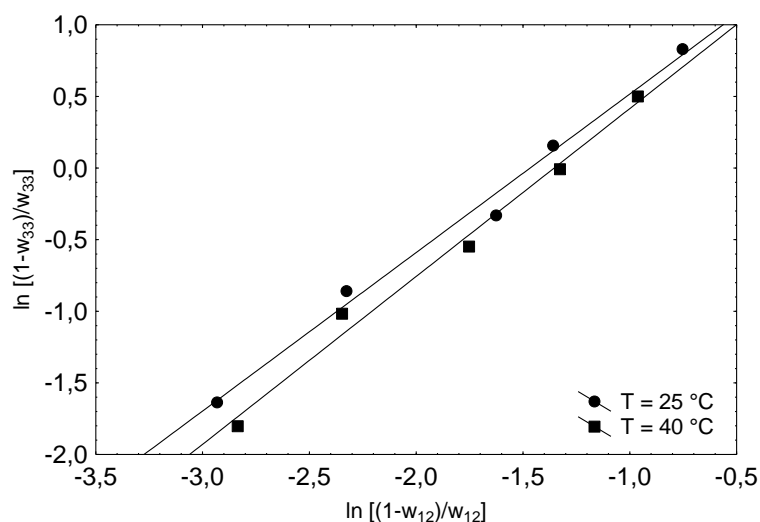


FIGURA 54 – CORRELAÇÃO DE OTHMER-TOBIAS PARA O SISTEMA TERNÁRIO PALMITATO DE ETILA (1) + ETANOL (2) + GLICEROL (3)

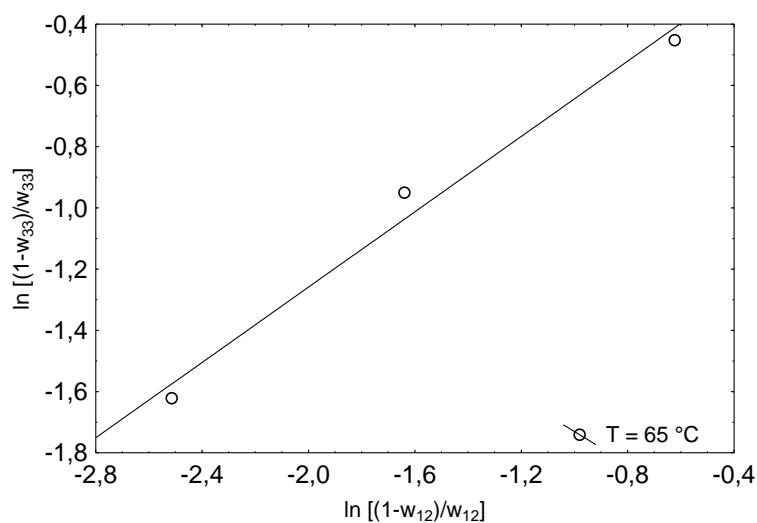


FIGURA 55 – CORRELAÇÃO DE OTHMER-TOBIAS PARA O SISTEMA TERNÁRIO ÁCIDO PALMÍTICO (1) + ETANOL (2) + ÁGUA (3)

Os valores dos parâmetros A e B e das correlações do ajuste de Othmer-Tobias são apresentados na Tabela 62.

TABELA 62 – PARÂMETROS E CORRELAÇÕES DO AJUSTE DE OTHMER-TOBIAS

Sistema	Temperatura (°C)	A	B	r ²
Palmitato de etila + Etanol + Água	25	6,7413	2,9422	0,9870
Palmitato de etila + Etanol + Água	40	4,3573	2,0395	0,9559
Palmitato de etila + Etanol + Glicerol	25	1,6232	1,1066	0,9901
Palmitato de etila + Etanol + Glicerol	40	1,5870	1,1720	0,9887
Ácido Palmítico + Etanol + Água	65	-0,0286	0,6151	0,9835

Na sequência, são mostrados os diagramas obtidos a partir do ajuste de Hand, feito conforme apresentado na seção 3.4.2.

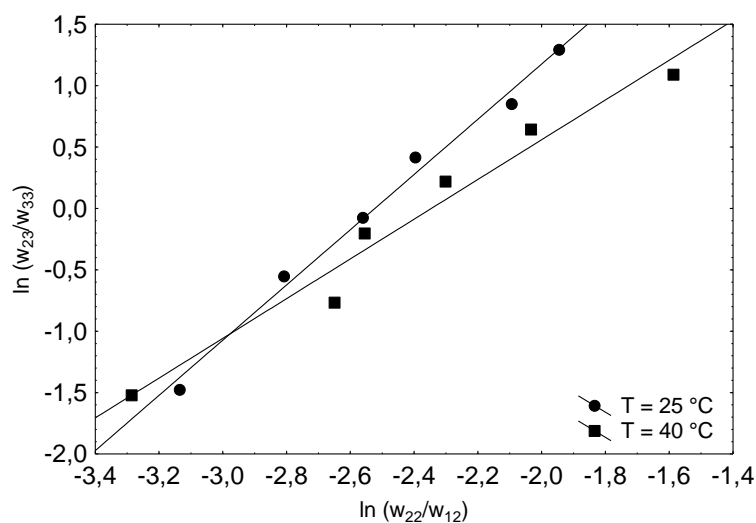


FIGURA 56 - CORRELAÇÃO DE HAND PARA O SISTEMA TERNÁRIO PALMITATO DE ETILA (1) + ETANOL (2) + ÁGUA (3)

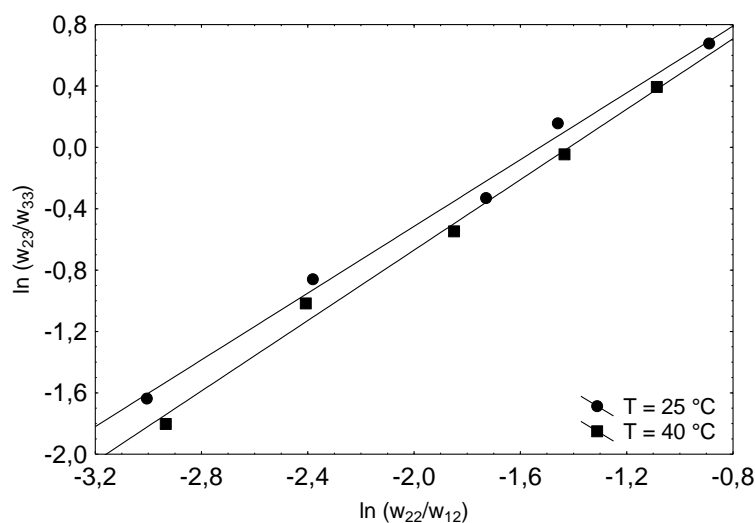


FIGURA 57 - CORRELAÇÃO DE HAND PARA O SISTEMA TERNÁRIO PALMITATO DE ETILA (1) + ETANOL (2) + GLICEROL (3)

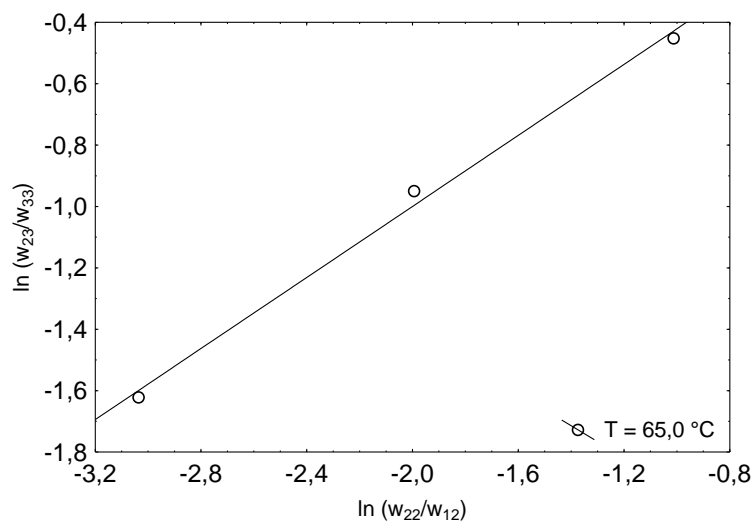


FIGURA 58 - CORRELAÇÃO DE HAND PARA O SISTEMA TERNÁRIO ÁCIDO PALMÍTICO (1) + ETANOL (2) + ÁGUA (3)

Os valores dos parâmetros A e B e das correlações do ajuste de Hand são apresentados na Tabela 63.

TABELA 63 – PARÂMETROS E CORRELAÇÕES DO AJUSTE DE HAND

Sistema	Temperatura (°C)	A'	B'	r ²
Palmitato de etila + Etanol + Água	25	5,6745	2,2491	0,9905
Palmitato de etila + Etanol + Água	40	3,7961	1,6182	0,9661
Palmitato de etila + Etanol + Glicerol	25	1,6606	1,0877	0,9922
Palmitato de etila + Etanol + Glicerol	40	1,6259	1,1477	0,9926
Ácido Palmítico + Etanol + Água	65	0,1576	0,5787	0,9953

Avaliando os resultados da correlação (r^2), calculados através do ajuste da reta que passa pelos pontos obtidos a partir dos ajustes de Othmer-Tobias e de Hand, apresentados na Tabela 62 e na Tabela 63, observa-se que o menor valor está acima de 0,9500, indicando a tendência dos pontos calculados de ajustarem uma reta, o que significa que todos os resultados obtidos para as linhas de amarração dos sistemas estudados neste trabalho são consistentes.

4.6 MODELAGEM TERMODINÂMICA

Os modelos UNIFAC-LL e UNIFAC-Dortmund foram utilizados para prever o equilíbrio líquido-líquido dos sistemas ternários, sendo que os subgrupos e os valores de r e q utilizados para cada componente são apresentados na Tabela 64. As aproximações foram realizadas utilizando os bancos de dados fornecidos por Magnussen, Rasmussen e Fredenslund (1981), para o modelo UNIFAC-LL, e por Gmehling, Li e Schiller (1993), para o modelo UNIFAC-Dortmund.

TABELA 64 - NÚMERO DE SUBGRUPOS DOS COMPONENTES E VALORES DE R E Q

Componente / Subgrupo	CH ₂ COO	COOH	CH ₂	CH ₃	OH	OH(s)	CH	H ₂ O
Palmitato de etila	1	0	16	2	0	0	0	0
Ácido palmítico	0	1	14	1	0	0	0	0
Etanol	0	0	1	1	1	0	0	0
Glicerol*	0	0	2	0	3	0	1	0
Glicerol**	0	0	2	0	2	1	1	0
Água	0	0	0	0	0	0	0	1
Valores de R ^a	1,6764	1,3013	0,6744	0,9011	1,0000	----	0,4469	0,9200
Valores de Q ^a	1,4200	1,2240	0,5400	0,8480	1,2000	----	0,2280	1,400
Valores de R ^b	1,2700	0,8000	0,6325	0,6325	1,2302	1,0630	0,6325	1,7334
Valores de Q ^b	1,4228	0,9215	0,7081	1,0608	0,8927	0,8663	0,3554	2,4561

^a valores usados para UNIFAC-LL; ^b valores usados para UNIFAC-Dortmund,

* subgrupos do glicerol usados para UNIFAC-LL

** subgrupos do glicerol usados para UNIFAC-Dortmund

Os valores experimentais foram correlacionados utilizando os modelos NRTL e UNIQUAC, sendo os resultados mostrados na Tabela 65, que apresenta os parâmetros binários para os sistemas ternários palmitato de etila (1) + etanol (2) + água (3) e palmitato de etila (1) + etanol (2) + glicerol (4) a 25 °C e 40 °C e para o sistema ternário ácido palmítico (5) + etanol (2) + água (3) a 65 °C. Nesta Tabela, os parâmetros ajustados foram $\Delta g_{ij} = (\lambda_{ij} - \lambda_{ii})/R$ e $\Delta u_{ij} = (\lambda_{ij} - \lambda_{jj})/R$. Os resultados obtidos a partir destas modelagens serão apresentados na sequência.

TABELA 65 - PARÂMETROS DE INTERAÇÃO BINÁRIOS AJUSTADOS PELOS MODELOS NRTL ($\alpha_{ij} = 0,2$) E UNIQUAC

NRTL	i-j	$\Delta g_{ij} / K$	$\Delta g_{ji} / K$	α_{ij}
	1-2	-642,47	1523,87	0,2
	1-3	297,05	3682,53	0,2
	1-4	1937,65	3428,60	0,2
	2-3	-10,30	94,20	0,2
	2-4	13,28	-36,03	0,2
	2-5	835,34	-1023,68	0,2
	3-5	4501,1	-56,79	0,2
		<i>rmsd(%)</i>	1,55	
UNIQUAC ^(a)	i-j	$\Delta u_{ij} / K$	$\Delta u_{ji} / K$	
	1-2	137,35	-2,14	
	1-3	298,00	387,72	
	1-4	58,74	260,44	
	2-3	22,48	113,04	
	2-4	280,98	-128,87	
	2-5	-115,38	270,30	
	3-5	254,34	157,90	
		<i>rmsd(%)</i>	1,36	

^(a) Valores R e Q obtidos de Magnussen *et al.* (1981).

4.6.1 Sistema ternário: Palmitato de etila (1) + Etanol (2) + Água (3)

Os resultados das modelagens termodinâmicas feitas utilizando os modelos UNIFAC-LL, UNIFAC-D, NRTL e UNIQUAC para o sistema composto por palmitato de etila (1), etanol (2) e água (3) nas temperaturas de 25 °C e 40 °C são apresentados da Figura 59 até a Figura 62.

A Figura 59 demonstra que o modelo UNIFAC-LL representou muito bem os dados experimentais obtidos a 25 °C, tanto na predição da região de imiscibilidade quanto para o cálculo da composição das duas fases líquidas do sistema. Já o modelo UNIFAC-D foi capaz

de prever as composições das fases quando calculadas dentro da região de imiscibilidade obtida experimentalmente, mas previu uma região de imiscibilidade do par binário palmitato de etila e etanol que não condiz com a miscibilidade mútua total que foi observada experimentalmente para este par binário.

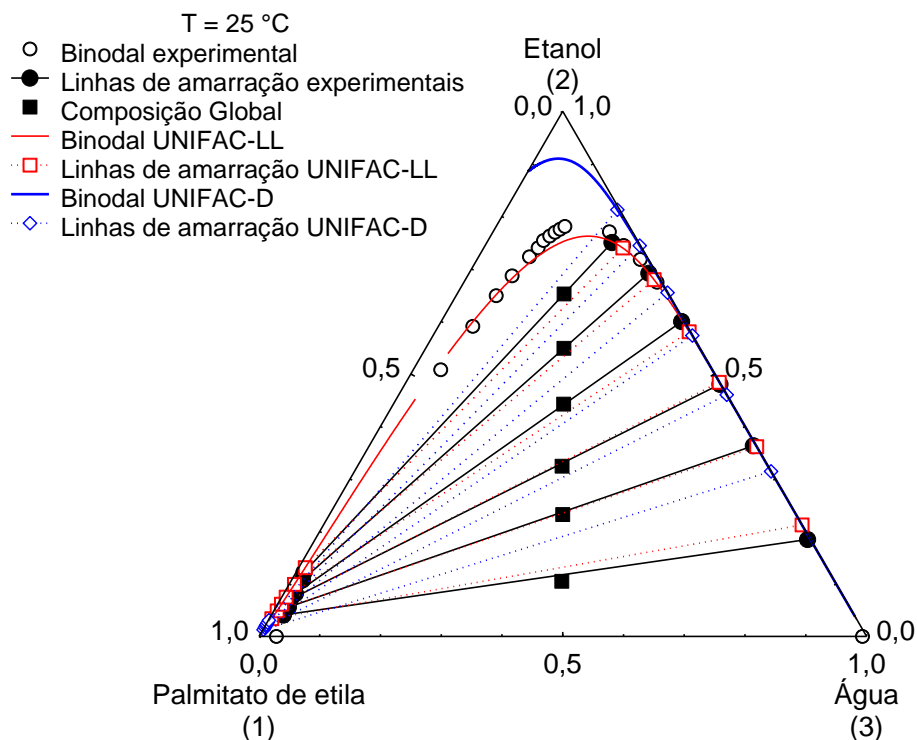


FIGURA 59 – MODELAGEM TERMODINÂMICA DO SISTEMA TERNÁRIO PALMITATO DE ETILA (1) + ETANOL (2) + ÁGUA (3), UTILIZANDO OS MODELOS UNIFAC-LL E UNIFAC-D, A 25 °C

Observando a Figura 60, fica evidente que tanto o modelo UNIQUAC quanto o modelo NRTL ajustaram muito bem os dados experimentais obtidos a 25 °C, mas previram uma região de imiscibilidade maior na fase rica em palmitato de etila, quando comparados aos dados experimentais. Isso provavelmente ocorreu devido à inclinação das linhas de amarração, uma vez que os parâmetros dos modelos são ajustados de modo a satisfazê-las. Como na região mais rica em palmitato de etila, todas as linhas de amarração obtidas experimentalmente apresentaram baixa concentração de etanol, os modelos ajustaram muito bem esta região e tentaram prever o comportamento do restante da curva de miscibilidade obedecendo à inclinação formada por estas composições, daí a diferença observada entre os valores do modelo e os valores experimentais na região com mais etanol do lado da curva binodal que representa a fase rica no palmitato de etila.

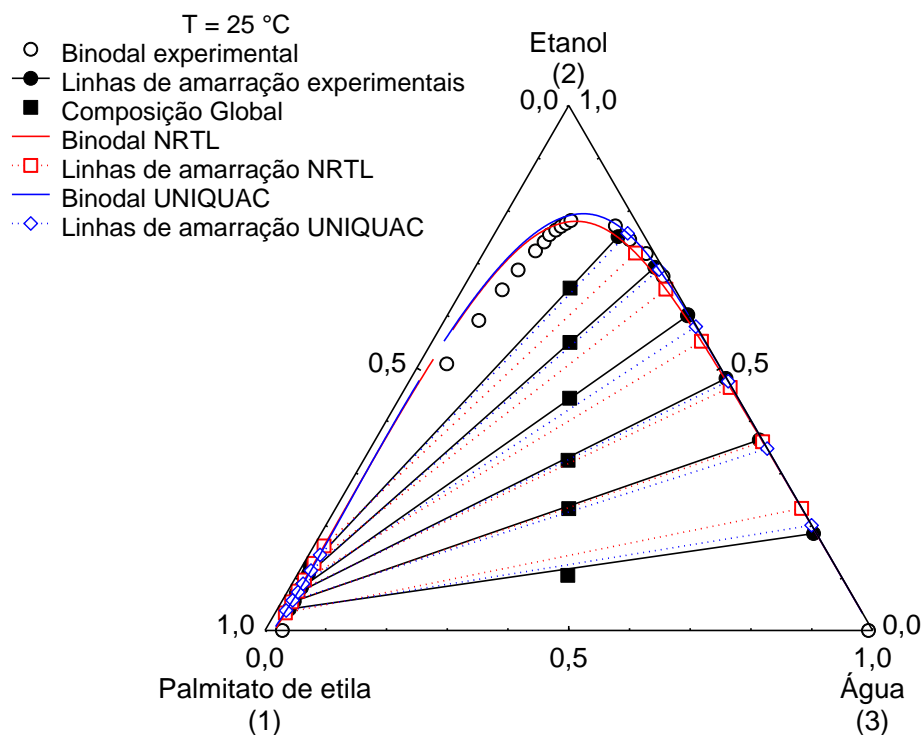


FIGURA 60 – MODELAGEM TERMODINÂMICA DO SISTEMA TERNÁRIO PALMITATO DE ETILA (1) + ETANOL (2) + ÁGUA (3), UTILIZANDO OS MODELOS NRTL E UNIQUAC, A 25 °C

O comportamento observado na Figura 61 é similar ao comportamento observado na Figura 59, que utiliza os mesmos modelos, mas cujas composições foram obtidas a 40 °C. Entretanto, para esta temperatura, o modelo UNIFAC-LL previu uma região de imiscibilidade maior do que para a temperatura de 25 °C da fase rica em palmitato de etila, quando comparado aos valores experimentais.

O comportamento observado na Figura 62 é idêntico ao descrito para a Figura 60, cujos modelos termodinâmicos são os mesmos.

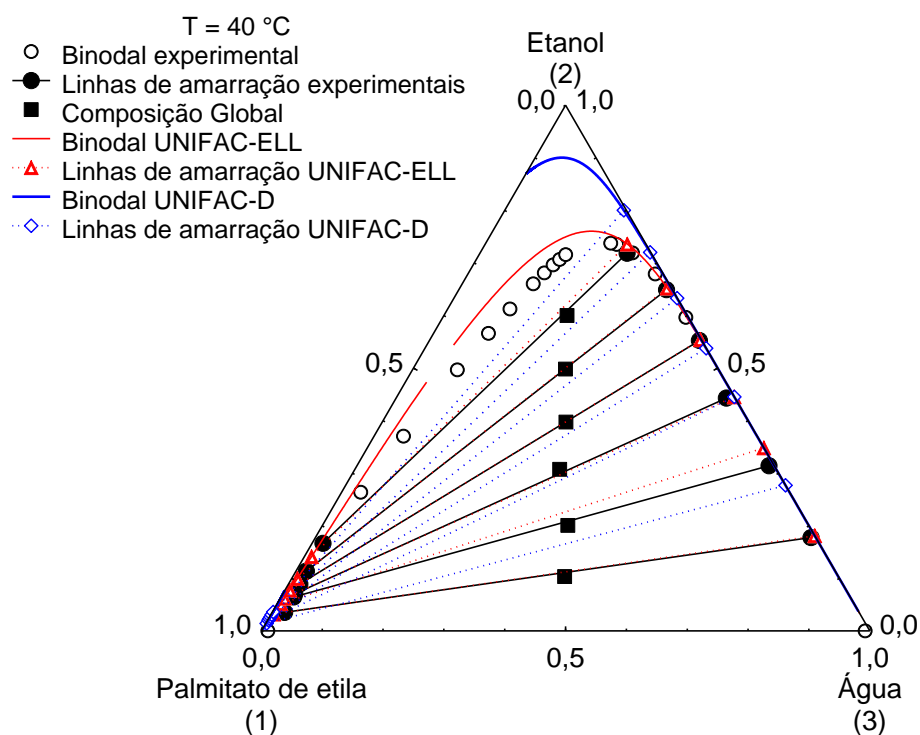


FIGURA 61 – MODELAGEM TERMODINÂMICA DO SISTEMA TERNÁRIO PALMITATO DE ETILA (1) + ETANOL (2) + ÁGUA (3), UTILIZANDO OS MODELOS UNIFAC-LL E UNIFAC-D, A 40 °C

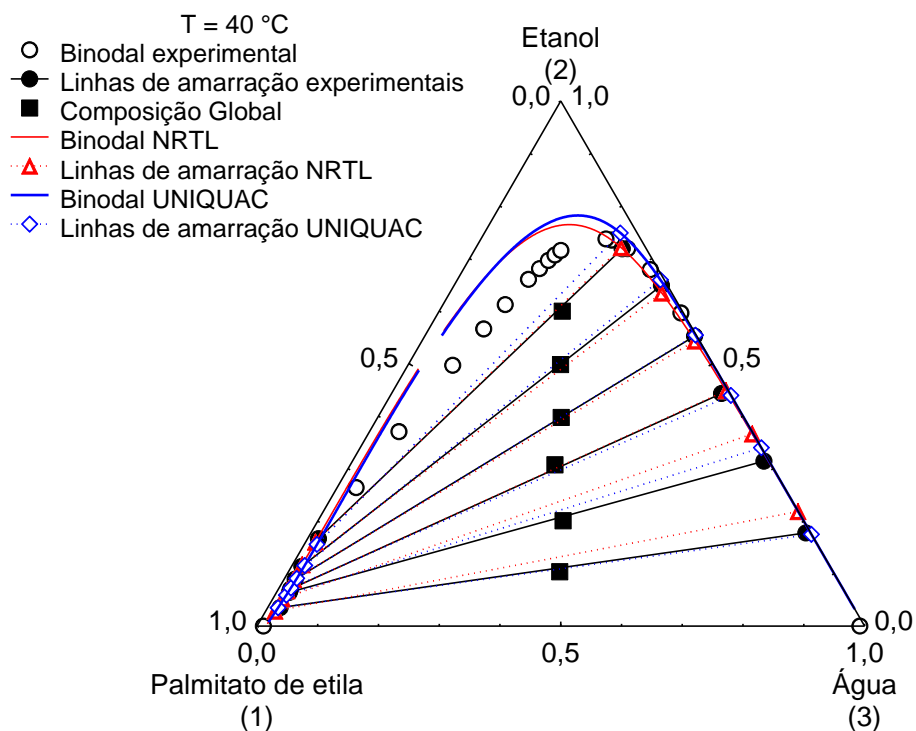


FIGURA 62 – MODELAGEM TERMODINÂMICA DO SISTEMA TERNÁRIO PALMITATO DE ETILA (1) + ETANOL (2) + ÁGUA (3), UTILIZANDO OS MODELOS NRTL E UNIQUAC, A 40 °C

Para todos os modelos, foram calculados os desvios médios quadráticos (rmsd), conforme a Equação (3.23), e os desvios absolutos (AD), conforme a Equação (3.24), sendo esses valores apresentados na Tabela 66.

TABELA 66 – DESVIOS MÉDIOS QUADRÁTICOS (RMSD) E DESVIOS ABSOLUTOS (AD) DOS MODELOS TERMODINÂMICOS PARA O SISTEMA TERNÁRIO PALMITATO DE ETILA (1) + ETANOL (2) + ÁGUA (3), A 25 °C E 40 °C

Modelo	T (°C)	rmsd (%)	AD (%)
UNIFAC-LL	25 – 40	1,44	1,19
UNIFAC-D	25 – 40	6,72	5,53
UNQUAC	25 – 40	1,05	0,77
NRTL	25 – 40	2,02	1,34

Para o sistema ternário composto por palmitato de etila (1), etanol (2) e água (3), os três modelos apresentaram resultados baixos, de até 2%, tanto para o desvio médio quadrático quanto para o desvio absoluto, sendo que o modelo UNQUAC apresentou os menores valores, seguido dos modelos UNIFAC-LL e NRTL. O modelo UNIFAC-D apresentou as maiores diferenças entre os valores preditos e os valores experimentais.

4.6.2 Sistema ternário: Palmitato de etila (1) + Etanol (2) + Glicerol (3)

As modelagens termodinâmicas feitas empregando os modelos UNIFAC-LL, UNIFAC-D, NRTL e UNQUAC, para o sistema ternário composto por palmitato de etila (1), etanol (2) e glicerol (3) a 25 °C e 40 °C são apresentadas da Figura 63 até a Figura 66.

Na Figura 63, observa-se que tanto a predição da região de imiscibilidade quanto o cálculo das composições de cada fase a 25 °C não estão de acordo com os valores experimentais, inclusive com o cruzamento entre as linhas de amarração calculadas e as experimentais. A comparação com os resultados apresentados na Figura 59, cuja diferença é a substituição da água pelo glicerol torna a predição dos modelos UNIFAC pior, novamente com o modelo UNIFAC-D predizendo uma região de imiscibilidade do par binário palmitato de etila e etanol, que não é observada experimentalmente. Por serem de contribuição de grupos, já era esperado que os modelos UNIFAC resultassem em erros maiores na predição das interações da molécula de glicerol, devido à complexidade de sua estrutura.

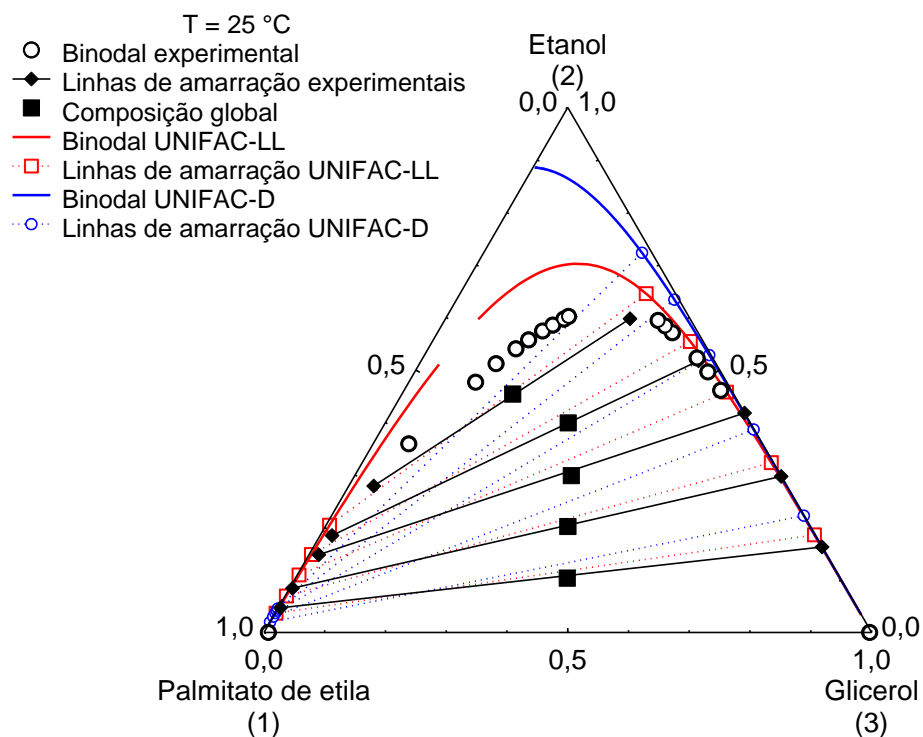


FIGURA 63 – MODELAGEM TERMODINÂMICA DO SISTEMA TERNÁRIO PALMITATO DE ETILA (1) + ETANOL (2) + GLICEROL (3), UTILIZANDO OS MODELOS UNIFAC-LL E UNIFAC-D, A 25 °C

A Figura 64 mostra que os modelos NRTL E UNIQUAC ajustaram muito bem os dados experimentais obtidos a 25 °C, mas o modelo NRTL superestimou a região de imiscibilidade, enquanto no modelo UNIQUAC essa região não teve tanta diferença dos valores experimentais. Novamente, a inclinação das linhas de amarração, assim como no sistema ternário anterior, também fez com que o modelo NRTL superestimasse a região de imiscibilidade, de modo que o modelo apresenta comportamento similar ao apresentado pelo sistema ternário anterior.

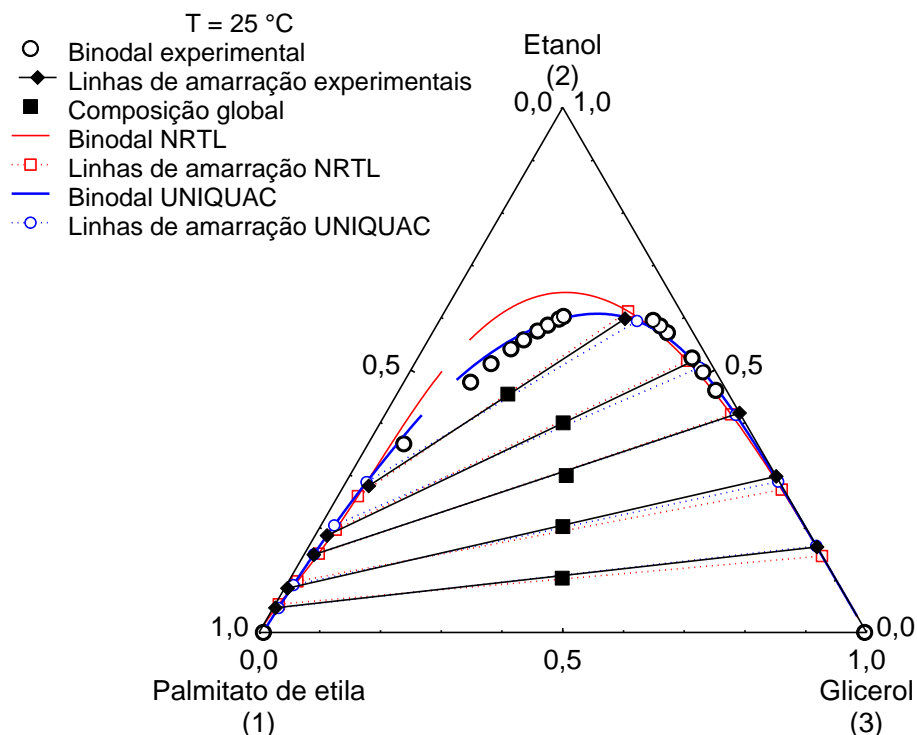


FIGURA 64 – MODELAGEM TERMODINÂMICA DO SISTEMA TERNÁRIO PALMITATO DE ETILA (1) + ETANOL (2) + GLICEROL (3), UTILIZANDO OS MODELOS NRTL E UNIQUAC, A 25 °C

A análise da Figura 65, que apresenta valores experimentais obtidos a 40 °C é similar à feita para a Figura 63, com a diferença de que a região de imiscibilidade estimada pelo modelo UNIFAC-D é ainda maior.

A análise da Figura 66, que correlaciona os valores dos modelos NRTL e UNIQUAC com valores experimentais obtidos a 40 °C, é similar à análise da Figura 64. Novamente, ambos os modelos ajustaram muito bem os valores experimentais, sendo que o modelo NRTL superestimou ligeiramente a região de imiscibilidade, ao contrário do modelo UNIQUAC, que ajusta quase perfeitamente esta região.

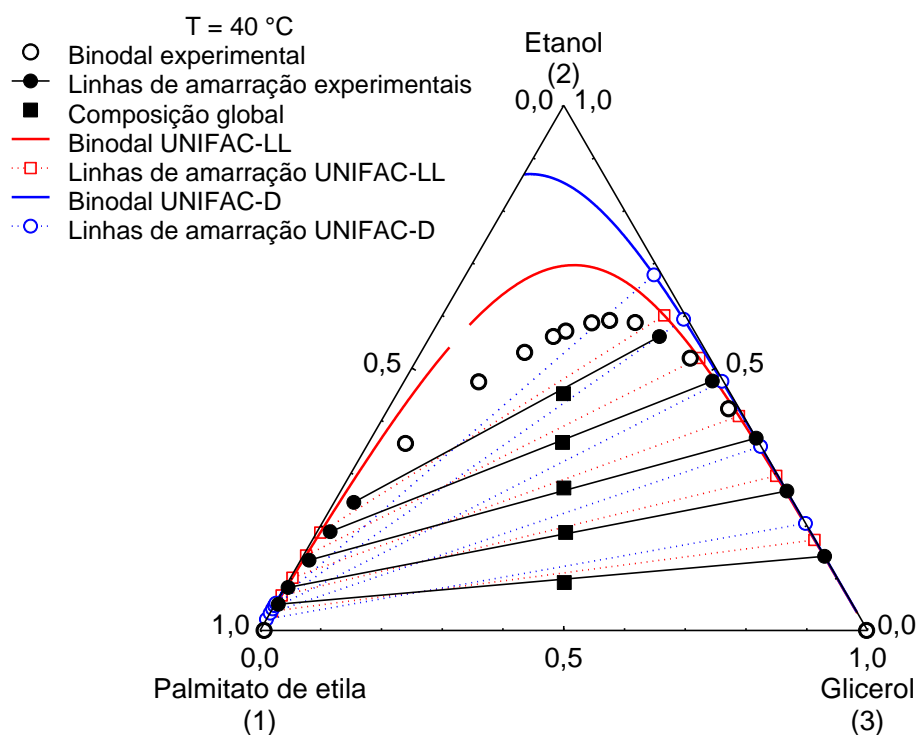


FIGURA 65 – MODELAGEM TERMODINÂMICA DO SISTEMA TERNÁRIO PALMITATO DE ETILA (1) + ETANOL (2) + GLICEROL (3), UTILIZANDO OS MODELOS UNIFAC-LL E UNIFAC-D, A 40 °C

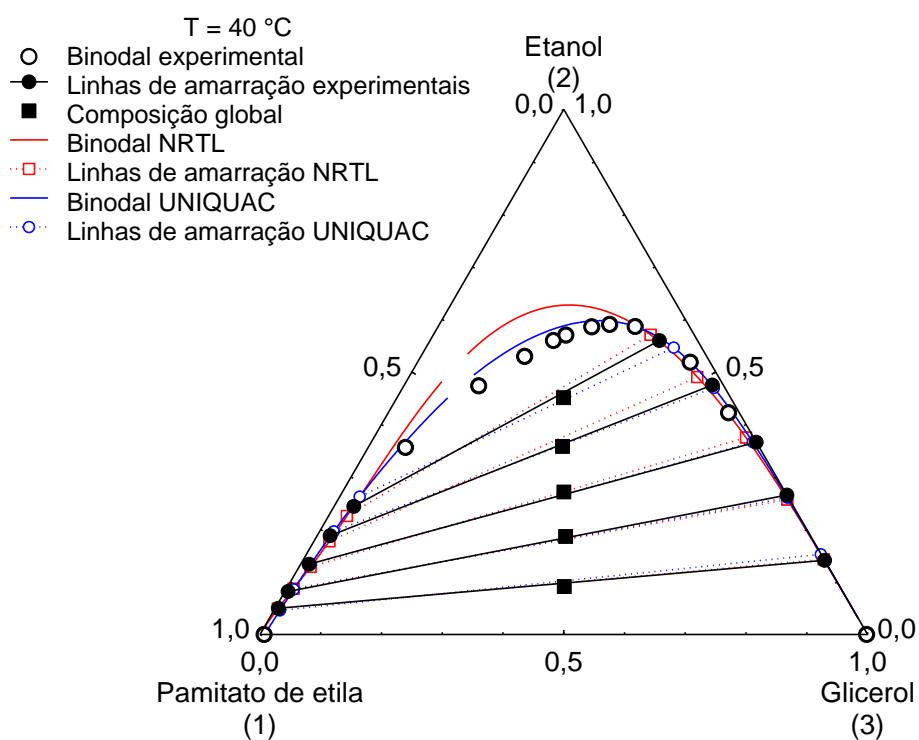


FIGURA 66 – MODELAGEM TERMODINÂMICA DO SISTEMA TERNÁRIO PALMITATO DE ETILA (1) + ETANOL (2) + GLICEROL (3), UTILIZANDO OS MODELOS NRTL E UNIQUAC, A 40 °C

Os resultados obtidos foram avaliados com relação aos desvios médios quadráticos (rmsd), calculados conforme a Equação (3.23), e aos desvios absolutos (AD), calculados conforme a Equação (3.24), com estes valores sendo apresentados na Tabela 67.

TABELA 67 – DESVIOS MÉDIOS QUADRÁTICOS (RMSD) E DESVIOS ABSOLUTOS (AD) DOS MODELOS TERMODINÂMICOS PARA O SISTEMA TERNÁRIO PALMITATO DE ETILA (1) + ETANOL (2) + GLICEROL (3), A 25 °C E 40 °C

Modelo	T (°C)	rmsd (%)	AD (%)
UNIFAC-LLE	25 – 40	3,59	2,84
UNIFAC-D	25 – 40	9,66	7,38
UNIQUAC	25 – 40	1,09	0,78
NRTL	25 – 40	1,36	1,08

Com os resultados da Tabela 67 fica evidente que os modelos UNIQUAC e NRTL foram os que melhor ajustaram os valores experimentais, apresentando tanto os desvios médios quadráticos quanto os desvios absolutos menores do que 2%. Já os modelos UNIFAC não previram tão bem os valores experimentais, apresentando erros de até 4% no caso do UNIFAC-LL e de até 10% no caso do UNIFAC-D.

4.6.3 Sistema ternário: Ácido palmítico (1) + Etanol (2) + Água (3)

Os resultados experimentais obtidos a 65 °C para o sistema ácido palmítico (1) + etanol (2) + água (3) também foram ajustados utilizando os modelos UNIFAC-LL, UNIFAC-D, NRTL e UNIQUAC, sendo apresentados na Figura 67 e na Figura 68.

Observando a Figura 67, fica evidente que os modelos UNIFAC superestimam a região de imiscibilidade, além de preverem composições de equilíbrio de fases que cruzam com os valores experimentais. A região de imiscibilidade estimada por ambos os modelos é maior do que a região de imiscibilidade experimental, indicando que os modelos UNIFAC subestimam a polaridade do ácido palmítico, na medida em que estimam que a presença de pequenas quantidades de água neste sistema são suficientes para originar uma nova fase, o que não é verdade mesmo para regiões com baixas concentrações de etanol em ácido palmítico. Apesar disso, ao contrário do que ocorreu nos sistemas em que o palmitato de etila estava presente, o modelo UNIFAC-D conseguiu prever a miscibilidade entre o par binário ácido palmítico e etanol.

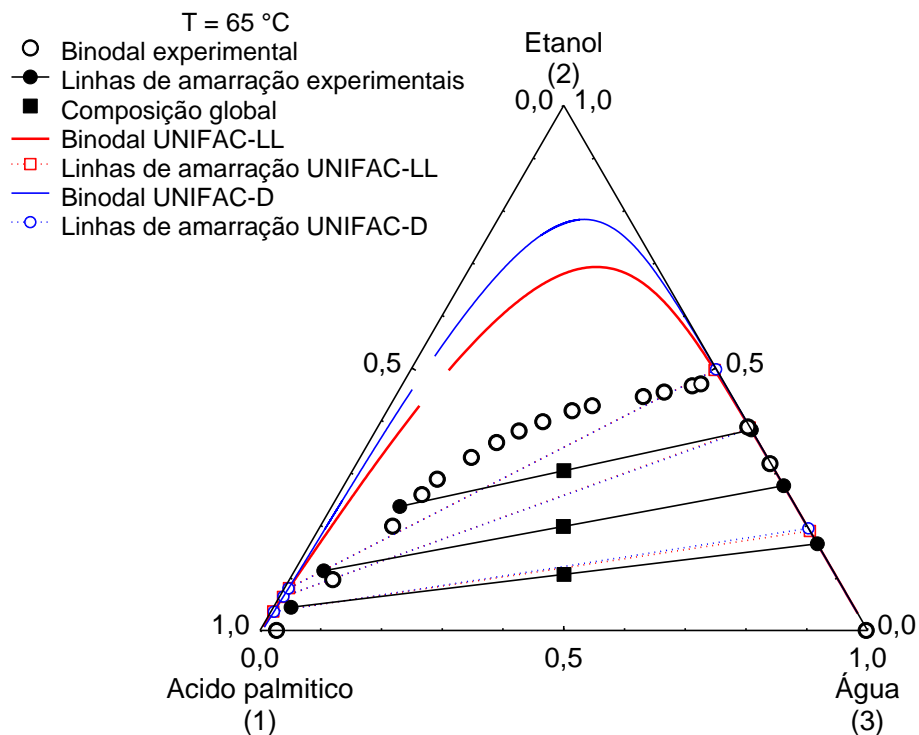


FIGURA 67 – MODELAGEM TERMODINÂMICA DO SISTEMA TERNÁRIO ÁCIDO PALMÍTICO (1) + ETANOL (2) + ÁGUA (3), UTILIZANDO OS MODELOS UNIFAC-LL E UNIFAC-D, A 65 °C

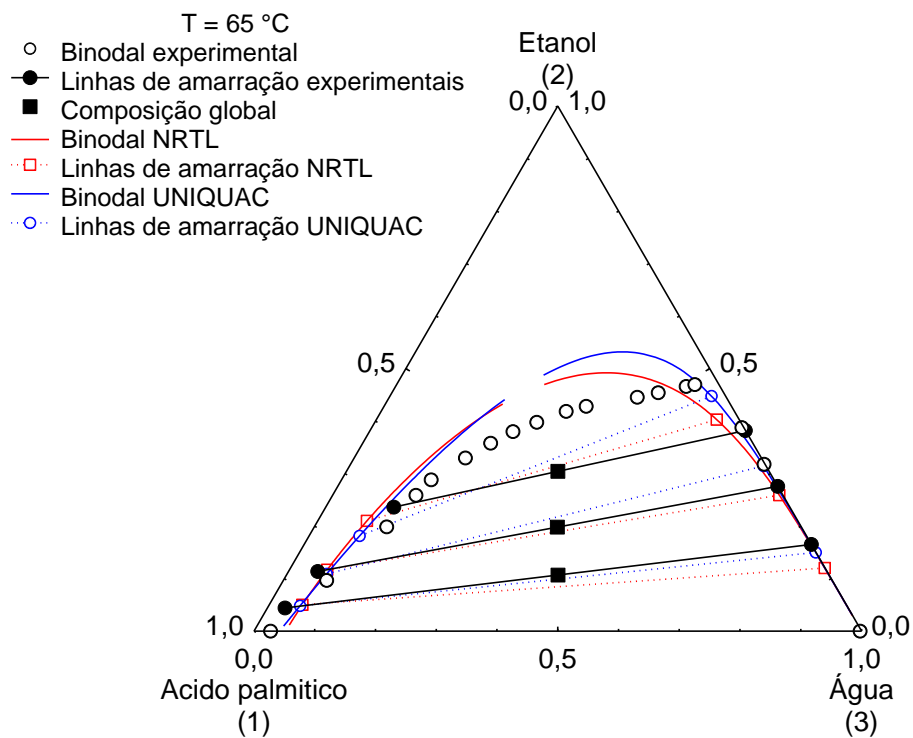


FIGURA 68 – MODELAGEM TERMODINÂMICA DO SISTEMA TERNÁRIO ÁCIDO PALMÍTICO (1) + ETANOL (2) + ÁGUA (3), UTILIZANDO OS MODELOS NRTL E UNIQUAC, A 65 °C

Os modelos NRTL e UNIQUAC para o sistema ternário ácido palmítico (1), etanol (2) e água (3), apresentados na Figura 68 também superestimaram a região de imiscibilidade. Como há informação disponível para apenas três linhas de amarração e os modelos são ajustados a partir destes valores, os modelos não conseguiram descrever bem o comportamento da curva binodal. Além disso, as inclinações das linhas de amarração apresentam uma coerência maior com os valores experimentais do que aqueles previstos pelos modelos UNIFAC.

Os desvios médios quadráticos (rmsd) e os desvios absolutos (AD), calculados conforme as Equações (3.23) e (3.24), são apresentados na Tabela 68.

TABELA 68 – DESVIOS MÉDIOS QUADRÁTICOS (RMSD) E DESVIOS ABSOLUTOS (AD) DOS MODELOS TERMODINÂMICOS PARA O SISTEMA TERNÁRIO ÁCIDO PALMÍTICO (1) + ETANOL (2) + ÁGUA (3) A 65 °C

Modelo	T (°C)	rmsd (%)	AD (%)
UNIFAC-LLE	65	9,51	6,74
UNIFAC-D	65	9,52	6,75
UNIQUAC	65	4,14	3,26
NRTL	65	3,28	2,82

Observando os resultados dos desvios médios quadráticos (rmsd) e dos desvios absolutos (AD) mostrados na Tabela 68, pode-se afirmar que os modelos que ajustaram melhor foram os modelos NRTL (com desvio em torno de 3%) e UNIQUAC (com desvio em torno de 4%). Em contrapartida, os modelos UNIFAC apresentaram desvios de até 10%.

5 CONCLUSÃO

Foram obtidos dados de volumes molares de excesso e de desvios do índice de refração, que serviram como base para estudar as interações moleculares das espécies em misturas envolvendo água, glicerol, álcoois, éster e ácido, comprovando a forte tendência da água e do glicerol para formarem fortes ligações de hidrogênio. A partir destes resultados observa-se que estes sistemas apresentaram maiores desvios da idealidade. Os modelos de Redlich-Kister com dois parâmetros ajustaram muito bem os dados experimentais obtidos de volume molar de excesso e de desvio do índice de refração para os sistemas que apresentaram efeito de mistura.

O Equilíbrio Líquido-Líquido de sistemas ternários foi estudado, sendo que para os sistemas palmitato de etila + etanol + água (ou glicerol), a região de duas fases diminui conforme o aumento da temperatura. Também foi verificado que a presença do glicerol ao invés da água em sistemas que contém palmitato de etila e etanol diminui a zona de imiscibilidade. A adição de ácido palmítico ao invés de palmitato de etila aumenta a região de solubilidade formada por estes compostos com água e etanol.

Os resultados obtidos tiveram a consistência termodinâmica comprovada através dos ajustes satisfatórios fornecidos pelas equações de Othmer-Tobias e Hand. Isso, aliado à comparação com dados da literatura para o sistema palmitato de etila + etanol + água, levou à conclusão de que o método analítico utilizado neste trabalho é válido, possuindo vantagens em relação a outros métodos empregados, como a simplicidade e o baixo custo.

Os resultados de ELL obtidos neste trabalho foram modelados utilizando os modelos de NRTL, UNIFAC-LL, UNIFAC-Dortmund e UNIQUAC. Os modelos NRTL e UNIQUAC ajustaram muito bem os valores experimentais obtidos de todos os sistemas ternários. Já o modelo UNIFAC-LL apresentou boa predição dos valores para os sistemas com éster, mas não com ácido palmítico, e o modelo UNIFAC-Dortmund apresentou as piores predições.

Os resultados obtidos a partir do estudo de Equilíbrio Sólido-Líquido do sistema binário ácido palmítico + etanol, conduzido entre 20 °C e 60 °C, indicaram uma coerência muito boa com dados da literatura, sendo que a pequena discrepância entre os resultados pode ser atribuída às diferentes metodologias empregadas nos dois trabalhos.

Os dados experimentais e teóricos obtidos e apresentados neste trabalho representam uma contribuição no sentido do levantamento e disponibilização de informações termodinâmicas de sistemas de interesse em processos de produção de biodiesel.

5.1 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, podem ser feitas as seguintes sugestões para trabalhos futuros:

- Determinar as propriedades de excesso do sistema binário ácido palmítico + etanol.
- Determinar o Equilíbrio Líquido-Líquido de sistemas ternários envolvendo etanol, água e outros ácidos graxos, como o ácido láurico.
- Determinar o Equilíbrio Líquido-Líquido de sistemas pseudoternários envolvendo etanol, água, glicerol e misturas sintéticas de ésteres que representam o biodiesel.
- Determinar o Equilíbrio Líquido-Líquido de sistemas ternários envolvendo água, glicerol, álcoois de cadeia maior (como propanol e 1-hexanol) e ésteres.
- Determinar o Equilíbrio Sólido-Líquido do sistema binário palmitato de etila + ácido palmítico.
- Realizar a modelagem termodinâmica utilizando outros modelos, como o CPA.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRAMS, D. S.; PRAUSNITZ, J. M. Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems. **American Institute of Chemical Engineers Journal**, v. 21, p. 116-128, 1975.

ALBUQUERQUE, L.; VENTURA, C.; GONÇALVES, R. Refractive Indices, Densities, and Excess Properties for Binary Mixtures Containing Methanol, Ethanol, 1,2-Ethanediol, and 2-Methoxyethanol. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 41, p. 685 – 688, 1996.

ALKINDI, A. S.; AL-WAHAIBI, Y. M.; MUGGERIDGE A. H. Physical Properties (Density, Excess Molar Volume, Viscosity, Surface Tension, and Refractive Index) of Ethanol + Glycerol. **Journal of Chemical And Engineering Data**, v. 53, p. 2793 – 2796, 2008.

ANDRADE, E. F. **Equilíbrio líquido-líquido do sistema glicerol + estearato de etila (biodiesel) + etanol (+ cloreto de sódio)**. 91 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

ARCE, A.; BLANCO, M.; RODIL, E.; SOTO, A.; VIEITEZ, J. A. Use of physical properties for compositional analysis of ternary mixtures. Application to mixtures of 2-methoxy-2-methylbutane, methanol, and 2,2,4-trimethylpentane or methylcyclohexane. **Journal of Solution Chemistry**, v. 27 (7), p. 601 - 619, 1998.

ARDILA, Y. C.; PINTO, G. M. F.; MACHADO, A. B.; MACIEL, M. R. W. Experimental determination of binodal curves and study of the temperature in systems involved in the productin of biodiesel with ethanol. **Journal of Chemical And Engineering Data**, v. 55, p. 4592 – 4596, 2010.

AUCEJO, A.; BURGUET, M. C.; MUÑOZ, R.; SANCHOTELLO, M. Densities, Viscosities, and Refractive Indices of Some Binary Liquid Systems of Methanol + Isomers of Hexanol at 298.15 K. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 41, p. 508 – 510, 1996a.

AUCEJO, A.; BURGUET, M. C.; MUÑOZ, R. Densities, Viscosities, and Refractive Indices of Some Binary Liquid Systems of Ethanol + Isomers of Hexanol at 298.15K. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 41, p. 1131 – 1134, 1996b.

BROCOS, P.; PIÑEIRO, A.; BRAVO, R.; AMIGO, A. Refractive indices, molar volumes and molar refractions of binary liquid mixtures: concepts and correlations. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 5, p. 550 – 557, 2003.

CHEN, K. -D.; LIN, Y. -F.; TU, C. -H. Densities, Viscosities, Refractive Indexes, and Surface Tensions for Mixtures of Ethanol, Benzyl Acetate, and Benzyl Alcohol. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 57, p. 1118 – 1127, 2012.

COELHO, R. A. **Equilíbrio líquido-vapor de sistemas binários envolvendo ésteres etílicos do biodiesel (glicerol ou água) + etanol: dados experimentais e modelagem termodinâmica**. 84 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

CRISTANCHO, D. M.; DELGADO, D. R.; MARTÍNEZ, F.; FAKHREE, M. A. A.; JOUYBAN, A. Volumetric properties of glycerol + water mixtures at several temperatures and correlation with the Jouyban-Acree model. **Revista Colombiana de Ciencias Químico Farmacéuticas**, v. 40 (1), p. 92 – 115, 2011.

EL-DOSSOKI, F. Refractive Index and Density Measurements for Selected Binary Protic-Protic, Aprotic-Aprotic, and Aprotic-Protic Systems at Temperatures from 298.15 K to 308.15 K. **Journal of the Chinese Chemical Society**, v. 54, p. 1129 – 1137, 2007.

EWELL, R. H.; HARRISON, J. M.; BERG, L. Azeotropic Distillation. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 36, no. 10, p. 871 – 875, 1944.

FANEITE, A. M.; GARCÉS, S. I.; AULAR, J. A.; URDANETA, M. R.; SOTO, D. Excess molar volumes, excess molar enthalpies and refractive index deviations for binary mixtures of propano-1-ol, butan-1-ol and pentan-1-ol with 2,2,4-trimethylpentane at 298.15 K. **Fluid Phase Equilibria**, v. 334, p. 117 – 127, 2012.

FERRARI, J. C., NAGATANI, G., CORAZZA, F. C., OLIVEIRA, J. V., CORAZZA, M.L. Application of stochastic algorithms for parameter estimation in the liquid-liquid equilibrium modeling. **Fluid Phase Equilibria**, v. 280, p. 110-119, 2009.

FOLLEGATTI-ROMERO, L. A.; OLIVEIRA, M. B.; BATISTA, F. R. M.; BATISTA, E. A. C.; COUTINHO, J. A. P.; MEIRELLES, A. J. A. Liquid-liquid equilibria for ternary systems containing ethyl esters, ethanol and glycerol at 323.15 and 353.15 K. **Fuel**, v. 94, p. 386-394, 2012a.

FOLLEGATTI-ROMERO, L. A.; OLIVEIRA, M. B.; BATISTA, E. A. C.; COUTINHO, J. A. P.; MEIRELLES, A. J. A. Liquid-liquid equilibria for ethyl esters + ethanol + water systems: Experimental measurements and CPA EoS modeling. **Fuel**, v. 96, p. 327 -334, 2012b.

FONTANA, J. D. **Biodiesel: para leitores de 9 a 90 anos**. Curitiba: Editora UFPR, 2011.

FREDENSLUND, A.; JONES, R. L.; PRAUSNITZ, J. M. Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures. **American Institute of Chemical Engineers Journal**, v. 21(6), p. 1086 – 1099, 1975.

FREDENSLUND, A.; GMEHLING, J.; RASMUSSEN, P. **Vapor-liquid equilibria using UNIFAC: a group contribution method**. Philadelphia: Elsevier Scientific Pub. Co., 1977.

GILANI, H. G.; GILANI, A. H.; SHEKARSARAEI, S.; USLU, H. (Liquid + liquid) equilibrium data of (water + phosphoric acid + solvents) systems at T = (308.2 and 318.2) K. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 53, p. 52 – 59, 2012.

GMEHLING, J.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, A. Vapor-Liquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution. Revision and Extension. 2. **Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development**, v. 21, p. 118 – 127, 1982.

GMEHLING, J.; LI, J.; SCHILLER, M. A modified UNIFAC model. 2. Present parameter matrix and results for different thermodynamic properties. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 32, p. 178 – 193, 1993.

HAND, D. B. Dimeric distribution. **Journal of Physical Chemistry**, v. 34 (9), p. 1961 – 2000, 1930.

KABIR, M. H.; MOTIN, M. A.; HUQUE, M. E. Densities and excess molar volumes of Methanol, Ethanol and N-Propanol in pure Water and in Water + Surf Excel solutions at different temperatures. **Physics and Chemistry of Liquids: An International Journal**, v. 42 (3), p. 279 – 290, 2004.

KIRBASLAR, I.; CEHRELI, S.; USTUN, D.; KESKINOC AK, E. Equilibrium data on ethanol-water-solvent ternaries. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 17, n. 2, p. 191 – 197, 2000.

KNOTHE, G.; VON GERPEN, J.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. **Manual de biodiesel**. São Paulo: Editora Blücher, 2006.

LARSEN, B. I.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, A. A modified UNIFAC group-contribution model for prediction of phase equilibria and heats of mixing. **Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development**, v. 26 (11), p. 2274 – 2286, 1987.

MADURO, R. M.; AZNAR, M. Liquid-liquid equilibrium of ternary systems 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate + aromatic + aliphatic. **Fluid Phase Equilibria**, v. 265, p. 129 - 138, 2008.

MAEDA, K.; YAMADA, S.; HIROTA, S. Binodal curve of two liquid phases and solid-liquid equilibrium for water + fatty acid + ethanol systems and water + fatty acid + acetone systems. **Fluid Phase Equilibria**, v. 130, p. 281 – 294, 1997.

MAGNUSSEN, T.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, A. UNIFAC parameter table for prediction of liquid-liquid equilibria. **Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development**, v. 20 (2), p. 331 – 339, 1981.

MAZUTTI, M. A.; VOLL, F. A. P.; CARDOZO FILHO, L.; CORAZZA, M. L.; LANZA, M.; PRIAMO, W. L.; OLIVEIRA, J. V. Thermophysical properties of biodiesel and related systems: (Liquid + liquid) equilibrium data for soybean biodiesel. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 58, p. 83 – 94, 2013. No prelo.

MOSTEIRO, L.; MASCATO, E.; COMINGES, B. E.; IGLESIAS, T. P.; LEGIDO, J. L. Density, speed of sound, refractive index and dielectric permittivity of (diethyl carbonate + n-decane) at several temperatures. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 33, p. 787 – 801, 2001.

NIST CHEMISTRY WEBBOOK, **NIST Standard Reference Database Number 69**. Gaithersburg: P. J. Linstrom and W. G. Mallard, Eds. Disponível em: <http://webbook.nist.gov>. Acesso em: 20/12/2012.

OLIVEIRA, M. B.; BARBEDO, S.; SOLETTI, J. I.; CARVALHO, S. H. V.; QUEIMADA, A. J.; COUTINHO, J. A. P. Liquid-liquid equilibria for the canola oil biodiesel + ethanol + glycerol system. **Fuel**, v. 90, p. 2738 – 2745, 2011.

OTHMER, D. F.; TOBIAS, P. E. Tie Line Correlation. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 34, no. 6, p. 693 – 696, 1942.

PETROBRÁS, Petróleo Brasileiro S/A. **Biocombustíveis: 50 perguntas e respostas sobre este novo mercado**. Rio de Janeiro, 2007.

PRESS, W. H.; TEUKOLSKY, S.A.; VETTERLING, W. T.; FLANNERY, B. P. **Numerical Recipes in FORTRAN**. 2nd Ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1992. p. 704-705.

REDLICH, O.; KISTER, A. T. Algebraic Representation of Thermodynamic Properties and the Classification of Solutions. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 40, no. 2, p. 345 – 348, 1968.

RENON, H.; PRAUSNITZ, J. M. Local composition in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. **American Institute of Chemical Engineers Journal**, v. 14, p. 135 – 144, 1969.

RENON, H.; PRAUSNITZ, J. M. Estimation of Parameters for the NRTL Equation for Excess Gibbs Energies of Strongly Nonideal Liquid Mixtures. **Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development**, v. 8 (3), p. 413 – 419, 1969.

SANDLER, S. I. **Chemical and Engineering Thermodynamics**. 3rd Ed. New York: John Wiley & Sons Inc, 2000.

SEADER, J. D.; HENLEY, E. J. **Separation Process Principles**. 2. ed. New Jersey: John Wiley and Sons, Inc, 2006.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**. 5.^a ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. **Química Orgânica**. 8. ed. Rio de Janeiro: Editora LTC, 2006. v. 2.

VISENTAINER, J. V.; FRANCO, M. R. B. **Ácidos graxos em óleos e gorduras: identificação e quantificação**. São Paulo: Editora Varela, 2006.

VURAL, U. S.; MURADOGLU, V.; VURAL, S. Excess molar volumes and refractive index of binary mixtures of glycerol + metanol and glycerol + water at 298.15 K and 303. 15 K. **Chemical Society of Ethiopia**, v. 25, no. 1, p. 111-118, 2011.

WASHBURN, E. R.; STRANDSKOV, C. V. The ternary system n-butyl alcohol-benzene-water at 25 °C and 35 °C. **Journal of Chemical Physics**, v. 48 (5), p. 241 - 245, 1944.

WILSON, G. M. Vapor-Liquid Equilibrium. XI. A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing. **Journal of American Chemical Society**, v. 86 (2), p. 127 – 130.